

SÉRIE A, N° 1086

N° D'ORDRE :

1930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. LIQUIER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES SOLUTIONS
AQUEUSES DES ÉLECTROLYTES EN RELATION AVEC
LA CONCENTRATION ET L'ACTIVITÉ DES IONS
HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *18* Mars 1927 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON	<i>Président.</i>
H. MOUTON	{ <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

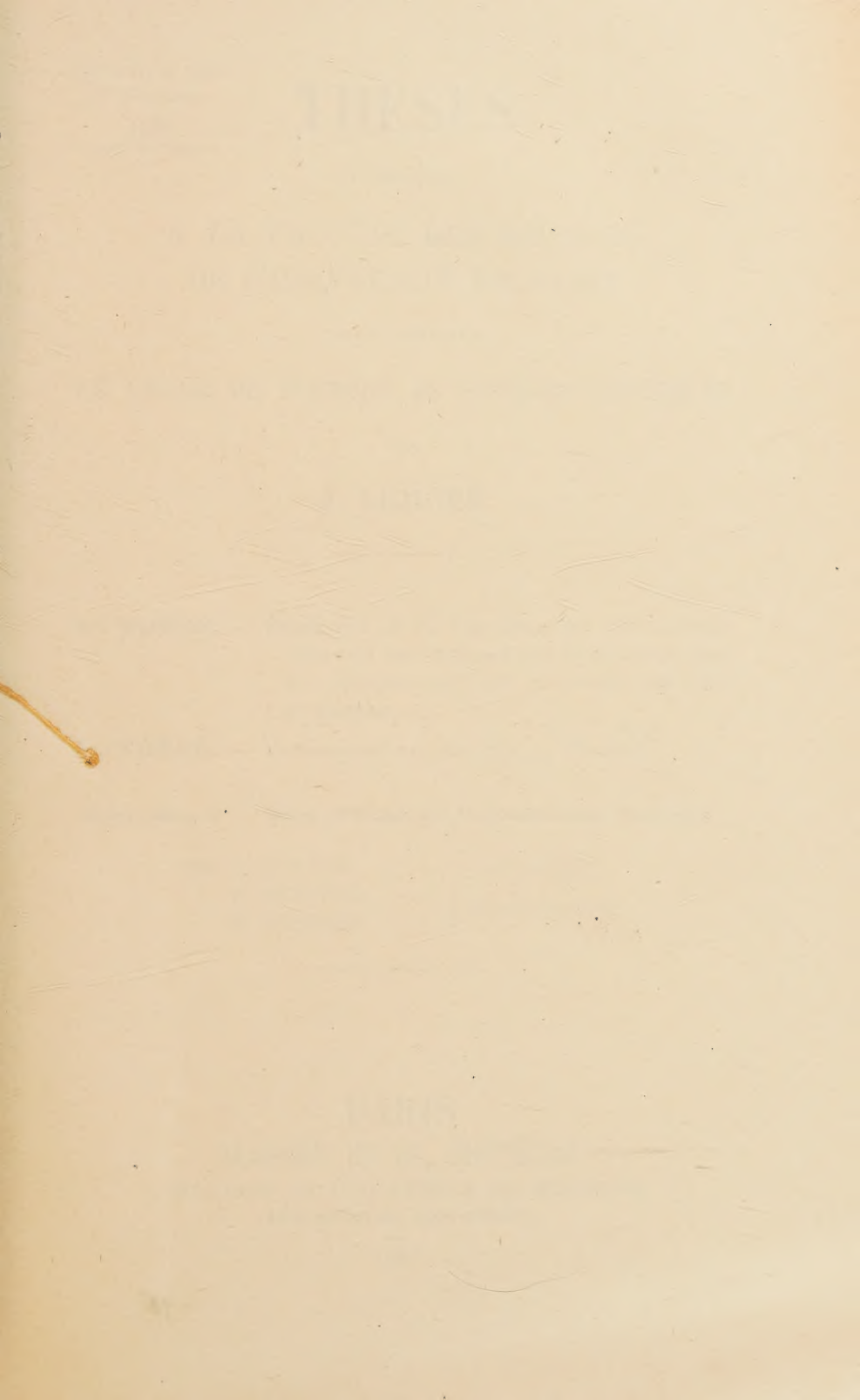
PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927



SÉRIE A, N° 1086

N° D'ORDRE :

1930

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. LIQUIER

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES SOLUTIONS
AQUEUSES DES ÉLECTROLYTES EN RELATION AVEC
LA CONCENTRATION ET L'ACTIVITÉ DES IONS
HYDROGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenu(e) le Mars 1927 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON	<i>Président.</i>
H. MOUTON	{ <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS	

PARIS

MASSON ET C^{de}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..
 { P. PUISEUX.
 V. BOUSSINESQ.
 A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	P. JANET.....	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT...	Minéralogie.
	H. ANDOYER.....	Astronomie.
	P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
	E. HAUG.....	Géologie.
	GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	L. MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
<i>Professeurs</i>	E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
	L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
	E. VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	A. COTTON.....	Physique générale.
	J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY...	Physique.
	CHARLES PEREZ...	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
	E. BLAISE.....	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD...	Botanique.
	P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
	P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	G. JULIA.....	Mathématiques générales.
	A. JOB.....	Chimie générale.
	A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
	L. LUTAUD.....	Géographie physique.
	EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
	E. HÉROUARD....	Zoologie.
	E. PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	V. AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	A. GUILLET.....	Physique.
	C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM...	Botanique.
	A. MICHEL-LEVY...	Pétrographie.
	A. DEREIMS.....	Géologie.
	R. DONGIER.....	Physique du globe.
	A. DENJOY.....	Calcul différentiel et intégral.
	H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Messieurs les Professeurs
A. COTTON et H. MOUTON

En témoignage de profonde reconnaissance.

ÉTUDE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES ÉLECTROLYTES EN RELATION AVEC LA CONCENTRATION ET L'ACTIVITÉ DES IONS HYDROGÈNE

Par Mlle J. LIQUIER

INTRODUCTION

L'une des conséquences les plus importantes de la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhénius est la distinction qui a été faite de deux facteurs dans l'« acidité » des solutions : l'acidité réelle mesurée par la concentration en ions hydrogène présents dans la solution et l'acidité totale, c'est-à-dire la quantité d'acide capable de produire par dissociation progressive cet hydrogène ionisé.

Pasteur, dans ses Etudes sur les fermentations, avait senti l'importance de l'acidité réelle en ce qui concerne le développement des cultures microbiennes ; en 1909, Sørensen ⁽¹⁾ a précisé cette notion et a montré l'importance de l'effet de l'ion hydrogène sur l'activité des enzymes ; il a proposé, pour désigner la concentration des ions hydrogène, la notation pH ⁽²⁾ dont l'emploi est maintenant généralisé.

(1) S.-P.-L. SÖRENSEN, 1909. Etudes enzymatiques II. Sur la mesure et l'importance de la concentration en ions hydrogène dans les réactions enzymatiques (*C. R. Labor. Carlsberg*, 8, 1).

$$(2) \text{ pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

Depuis cette époque, la considération du pH s'est montrée de plus en plus féconde dans les différents domaines de la biologie (activité des diastases, études des bactéries, des liquides de l'organisme, des protéiques). Elle a été étendue aussi à la physico-chimie et a permis l'étude précise d'un grand nombre de phénomènes. Plus récemment, on a signalé l'influence du pH sur certaines propriétés optiques des corps autres que les indicateurs colorés. MM. H.-P. Higley et J.-H. Mathews ⁽¹⁾ ont étudié le spectre d'absorption de la gélatine en fonction de la concentration en ions hydrogène et ils ont donné les courbes indiquant en fonction du pH les longueurs d'ondes ultra-violettes qui correspondent à une absorption donnée. Ils ont, les premiers, signalé un déplacement notable de la bande d'absorption dans le sens des plus courtes longueurs d'ondes, lorsqu'on approche de deux valeurs particulières du pH.

J'ai pensé que la concentration des ions hydrogène devait aussi jouer un rôle fondamental en ce qui concerne le pouvoir rotatoire des corps actifs en solution.

On sait en effet que, pour différentes substances optiquement actives possédant des fonctions acides ou alcalines, le pouvoir rotatoire varie beaucoup quand on modifie la réaction du milieu par addition de bases ou d'acides. Biot, dans son *Mémoire sur l'acide tartrique*, a signalé l'action des acides sulfurique, chlorhydrique et citrique sur le pouvoir rotatoire de ce corps. M. de Malleman a montré que la salification du même acide par une base forte s'accompagne d'une variation du pouvoir rotatoire.

Pour certaines bases actives, au cours de la transformation en sels, la variation du pouvoir rotatoire est de même sens quel que soit l'acide employé pour opérer la neutralisation, mais elle ne conduit pas toujours à la même valeur lorsqu'on

⁽¹⁾ H.-P. HIGLEY et J.-H. MATHEWS, *Journ. Amer. chem. Soc.*, **46**, 1924, p. 852.

a ajouté une quantité d'acide suffisante pour que la neutralisation soit complète ; autrement dit, lorsqu'on dissout dans l'eau, à concentration moléculaire égale, les différents sels d'une même base active, les pouvoirs rotatoires observés ne sont pas les mêmes. Enfin, dans d'autres cas (nicotine, asparagine, etc.), le pouvoir rotatoire présente, pour un certain degré d'acidité, une anomalie de dispersion dont on ne peut pas rendre compte par la considération des bandes d'absorption.

La variation de la quantité de base ou d'acide présente dans la solution devant nécessairement entraîner un changement dans l'état d'équilibre électrolytique, il m'a paru que l'on pouvait expliquer à la fois la variation du pouvoir rotatoire et la dispersion rotatoire anormale, par la coexistence dans la solution, en proportions variables suivant le degré d'acidité, de plusieurs espèces optiquement actives, à savoir : la molécule non dissociée et l'ion ou les ions auxquels elle peut donner naissance. Il résulte en effet de nombreux travaux (Biot, E. Darmon, de Mallemann) que le mélange de deux corps actifs à dispersions normales mais différentes et à pouvoirs rotatoires de signes contraires peut présenter toutes les apparences de la dispersion anormale, la formule

générale $\alpha = \sum \frac{K_n}{\lambda^2 - \lambda_n^2}$ qui exprime le pouvoir rotatoire α

en fonction de la longueur d'onde λ comportant alors deux termes de signes opposés.

Dans l'hypothèse que nous venons de formuler, on peut calculer le pouvoir rotatoire si l'on connaît les proportions relatives des différents éléments actifs. L'application de la loi d'Ostwald qui régit, en solutions étendues, les électrolytes faibles et la connaissance de la constante de dissociation de la molécule active permettent de déterminer les proportions respectives de la molécule neutre et des ions correspondant aux sels formés ; elles doivent suffire, dès lors, à expliquer les variations du pouvoir rotatoire observées. En particulier,

on pourra expliquer les différences de pouvoir rotatoire que présentent, en solution aqueuse, les sels d'une même base par l'inégalité de leur degré d'hydrolyse.

On sait que, lorsqu'on neutralise un acide faible dans les conditions où il obéit à la loi d'Ostwald et ne donne que des sels entièrement dissociés, il existe une relation simple entre la fraction de l'acide salifiée α et la concentration en ions hydrogène. Cette relation est indépendante de la concentration de l'acide et ne dépend que de sa constante de dissociation ; elle peut s'écrire :

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \text{pH} - \text{pK}_a,$$

où $\text{pK}_a = \log \frac{1}{K_a}$, K_a étant la constante de dissociation de l'acide. Il en résulte que la courbe (courbe en forme d' S) qui représente α en fonction de pH est la même, dans les conditions qui ont été précisées, quel que soit l'acide faible considéré ; elle subit seulement une translation dans le sens des pH lorsqu'on passe d'un acide à l'autre, le centre de chaque courbe correspondant au point de coordonnées :

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \text{pH} = \text{pK}_a.$$

Dans les mêmes conditions, la courbe qui donne, pour une base faible, la fraction salifiée b en fonction du pH est de forme symétrique de la précédente et la relation entre b et la concentration en ions hydrogène est la suivante :

$$\log \frac{b}{1-b} = \log \frac{1}{K_w} - \text{pK}_b - \text{pH}$$

où K_b est la constante de dissociation de la base et K_w la constante de dissociation de l'eau et où :

$$\text{pK}_b = \log \frac{1}{K_b}.$$

Si l'hypothèse que nous avons énoncée plus haut est exacte, la courbe qui représente la variation du pouvoir rotatoire en fonction du pH, pour une base ou pour un acide faible que l'on neutralise progressivement par un acide fort ou une base forte inactifs, doit avoir la même forme en S que la courbe précédente. Dans le cas le plus simple où la molécule active ne présente qu'une seule fonction, les deux valeurs extrêmes $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ entre lesquelles varie le pouvoir rotatoire, pour une radiation donnée, correspondent respectivement au pouvoir rotatoire de l'ion et à celui de la molécule neutre ; le centre de la courbe doit avoir pour coordonnées :

$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_1 + [\alpha]_2}{2} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_a,$$

(ou bien $\text{pH} = \log \frac{1}{K_w} - \text{pK}_b$, dans le cas d'une base).

Guidée par l'idée théorique que je viens d'exposer, j'ai fait l'étude du pouvoir rotatoire de différents corps actifs dissociables, en déterminant parallèlement la concentration en ions hydrogène de leurs solutions ; j'ai d'abord considéré le cas d'électrolytes faibles, en solution suffisamment diluée, pour lesquels la loi d'action de masse était valable et pour lesquels il était par conséquent facile, à l'aide des formules classiques, de déterminer une relation quantitative entre le pH et les proportions des différentes fractions de molécule en présence dans la solution.

J'indiquerai ici que M. E. Darmon⁽¹⁾, au moment même où nous commençons ces recherches, a signalé une action des acides sur le pouvoir rotatoire des complexes molybdomaliques qu'il venait d'isoler. Ces complexes présentent un pH de stabilité maxima au delà duquel ils se décomposent

(¹) Etude électrométrique de l'acidité des mélanges d'acide malique et d'acide molybdique. *C. R. Acad. Sc.*, t. 178, 1924, p. 2183.

en donnant progressivement naissance à l'acide molybdomallique.

M. E. Darmois ⁽¹⁾ a également fait l'étude de l'acidité des mélanges d'acide malique et d'oxyde de cuivre, étude dont les conclusions sont analogues à celles auxquelles nous arrivions nous-même pour la nicotine.

Enfin, après nos premières notes, M. F. Vlès ⁽²⁾ et ses collaborateurs ont, à leur tour, fait connaître les variations du pouvoir rotatoire de plusieurs électrolytes en fonction du pH et les résultats de leurs mesures ont pleinement confirmé nos conclusions personnelles.

Après avoir montré au commencement de ce travail que le pouvoir rotatoire de certains corps actifs dissociables varie régulièrement en fonction de la concentration en ions hydrogène de leurs solutions, j'ai essayé d'étendre les mesures aux solutions présentant les anomalies caractéristiques des électrolytes forts. J'ai examiné en particulier les variations du pouvoir rotatoire de l'un des corps que j'avais précédemment étudiés, l'asparagine, lorsqu'on ajoutait à sa solution aqueuse des quantités variables de sels neutres. J'ai déterminé parallèlement le pouvoir rotatoire et la force électromotrice de la pile à hydrogène constituée à l'aide de la solution, la mesure de cette force électromotrice permettant d'évaluer dans ce cas, non plus la concentration des ions hydrogène, mais leur activité. Dans la première partie de mes recherches, l'étude électrométrique des solutions m'avait servi de moyen d'investigation et m'avait permis d'expliquer les dispersions rotatoires anormales que l'on observait pour beaucoup de composés actifs ; ici, réciproquement, on pouvait espérer que le pouvoir

⁽¹⁾ Sur les composés de l'acide malique et du cuivre. *C. R. Acad. Sc.*, t. 178, 1924, p. 1981.

⁽²⁾ F. VLÈS et E. VELLINGER. Propriétés optiques de la gélatine. *C. R. Ac. Sc.*, t. 180, 1925, 439, et Remarques sur les variations du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en fonction du pH. *C. R.*, t. 180 1925, p. 742.

rotatoire, servant de moyen d'analyse, permettrait d'obtenir certaines indications sur l'état des molécules et des ions en présence dans la solution et sur les propriétés des électrolytes forts en général.

Je diviserai donc l'exposé de ces recherches en deux Parties :

I. — Dans la première, après quelques rapides considérations théoriques sur la notion de la concentration en ions hydrogène ou pH, j'indiquerai les méthodes et décrirai les appareils qui m'ont servi à la mesure précise des pouvoirs rotatoires d'une part et des concentrations en ions hydrogène d'autre part.

Je donnerai ensuite les résultats des mesures que j'ai effectuées sur différentes substances actives (nicotine, quinine, asparagine) dont le pouvoir rotatoire est sensible au degré d'acidité du milieu. J'envisagerai systématiquement le cas le plus simple, en choisissant parmi les composés organiques actifs qui paraissent devoir se prêter à cette étude, ceux pour lesquels les fonctions acides ou basiques se manifestent dans des zones de pH bien distinctes. Je montrerai quelle interprétation on peut donner des résultats obtenus et comment on peut exprimer quantitativement les pouvoirs rotatoires en fonction du pH à l'aide des formules établies par Michaelis⁽¹⁾.

II. — La deuxième Partie sera consacrée à l'étude comparée des pouvoirs rotatoires et de l'activité de l'ion hydrogène pour les solutions aqueuses d'asparagine en présence de différents sels. Elle comporte en outre la détermination de la dispersion rotatoire de ce corps dans la région ultra-violette du spectre.

Je terminerai l'exposé de mon travail par un résumé rapide de mes résultats et des conclusions qu'on peut en tirer et par

(¹) L. MICHAELIS, *Die Wasserstoffionenkonzentration*, Berlin, 1914.

l'indication des recherches qu'il y aurait lieu de poursuivre.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Je dois la plus vive reconnaissance à M. Mouton, Maître de Conférences à la Sorbonne, Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, qui a inspiré ces recherches et à M. A. Cotton, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire, qui n'a cessé de me prodiguer ses précieux conseils au cours de mon travail. Je les prie tous deux de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Les mesures du pouvoir rotatoire dans l'ultra-violet ont été faites en collaboration avec M. Robert Descamps, Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de Bruxelles. Je l'en remercie bien vivement.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Aubert, Chef des Travaux au Laboratoire et MM. Duffau et Andant, Préparateurs, pour le concours dévoué qu'ils m'ont prêté en de nombreuses circonstances.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Mesure de la concentration en ions hydrogène.

1. — Parmi les différentes méthodes qui permettent de déterminer la concentration d'une solution en ions hydrogène nous avons choisi la méthode électrométrique qui est la plus précise et nous avons le plus souvent employé l'électrode à hydrogène qui permet les mesures dans toute l'étendue de l'échelle des pH.

Nous rappellerons très brièvement le principe de la méthode.

On sait que la formule de Nernst donnant la différence de potentiel qui existe au contact d'un métal et d'un sel de ce métal est valable également dans le cas de l'hydrogène occlus dans du noir de Pt au contact d'une solution acide. Si l'on constitue une chaîne avec deux solutions de concentrations différentes en ions H^+ , C_0 et C_x , on observe entre les deux électrodes d'hydrogène plongées dans les solutions une différence de potentiel égale en volts à :

$$E = \frac{RT}{F} \text{ Log nép. } \frac{C_0}{C_x} = 0,00019837 \cdot T \cdot \log \frac{C_0}{C_x}$$

(R est la constante des gaz parfaits égale à 8,31 joules, T, la température absolue et F est égal à 96 494 coulombs).

La pression d'hydrogène sous laquelle on fait la mesure

doit être la même pour les deux électrodes; on la choisit égale à une atmosphère d'hydrogène sec.

Si l'on choisit alors pour C_0 la concentration en ions H^+ d'une solution normale par rapport à ces ions, c'est-à-dire contenant 1 g. d'ions H^+ par litre sous la pression d'une atmosphère d'hydrogène, on a :

$$E = 0,000\,198\,37 \cdot T \cdot \log \frac{1}{C_x}$$

ou en fonction du pH :

$$E = 0,000\,198\,37 \cdot T \cdot \text{pH}$$

Comme on ne peut utiliser pratiquement une telle électrode normale, on oppose à l'électrode à hydrogène constituée avec la solution étudiée un demi-élément au calomel qui présente avec l'électrode théorique normale une différence de potentiel e , connue avec précision. Le pH de la solution est alors donné par la formule :

$$\text{pH} = \frac{E(\text{force élm. observée}) - e}{0,000\,198\,37 \cdot T}.$$

Si la pression d'hydrogène sous laquelle on effectue la détermination est différente de la pression normale, on peut faire une correction qui est égale à :

$$e = \frac{RT}{2 \cdot F} \log \frac{1}{P_{H_2}}$$

(P_{H_2} = pression de l'hydrogène à l'électrode). Cette correction est d'ailleurs pratiquement très faible et je l'ai presque toujours négligée.

2. Potentiomètre. — La différence de potentiel de la chaîne est mesurée par la méthode classique d'opposition de Bouty. La *figure 1* montre la disposition des appareils.

On oppose à la force électromotrice à mesurer une diffé-

rence de potentiel connue prise sur l'une des boîtes de résistances R. On établit l'équilibre du potentiomètre successivement pour la force électromotrice à déterminer X et pour un élément étalon de force électromotrice E_w . Si R_w et R_x sont les résistances correspondantes, on a :

$$X = \frac{E_w R_x}{R_w}.$$

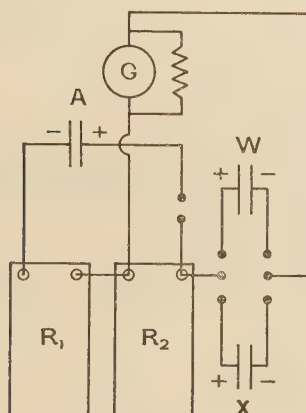


Fig. 1.

- A, accumulateur ; G, galvanomètre.
 R₁, R₂, boîtes de résistance de 11110 ohms.
 X, électrode à H² — demi-élément au calomel.
 W, élément Weston.

Tous les appareils constituant le circuit de mesure étaient soigneusement isolés sur des plaques de paraffine et les boîtes de résistances ont été soigneusement vérifiées.

Le potentiomètre devait présenter les trois qualités suivantes : une grande sensibilité, une grande résistance ohmique et une courte période d'oscillation. La grande résistance ohmique permet d'éviter une trop grande perturbation de l'état d'équilibre de l'électrode à H², au moment où l'on

détermine par tâtonnement la résistance R_x ; comme la résistance de l'ensemble : demi-élément au calomel — électrode à hydrogène sur laquelle on ferme le circuit du galvanomètre est toujours assez grande (de l'ordre de 1 000 à 2 000 ohms dans la plupart des cas), cette condition se trouve réalisée automatiquement. J'ai utilisé un galvanomètre à cadre mobile Desprez-d'Arsonval d'une résistance intérieure de 600 ohms et d'une assez grande sensibilité. Employé avec shunt, sous son régime d'amortissement critique, il donnait sur une échelle placée à 1 m. une déviation de 1 mm. pour 10^{-7} ampère. Dans la majorité des cas, cette sensibilité nous permettait de déterminer R_x à 1 ohm près. Cette résistance R_x étant en moyenne de l'ordre de 3 000 ohms, l'appareil me donnait une grande précision théorique dans la mesure de la force électromotrice, précision bien supérieure à celle que je pouvais espérer atteindre dans la pratique, du fait des erreurs introduites dans la mesure par le demi-élément à hydrogène lui-même.

3. **Électrode à hydrogène.** — J'ai employé comme électrode une lame de platine recouverte d'une mince couche de noir de platine. Ce dépôt est obtenu par électrolyse d'une solution de chlorure de platine à 1 o/o avec un courant suffisant pour libérer les gaz à chaque électrode ; il est préférable, ainsi que l'indique Clark ⁽¹⁾, de n'utiliser que des dépôts très minces, juste suffisants pour masquer l'éclat du métal. Si le dépôt est trop épais, l'électrode se met trop lentement en équilibre avec la solution qui l'entoure. Cette couche de noir de platine est renouvelée de temps en temps.

Le vase électrode a la forme simple représentée sur la *figure 2*, et permet le passage continu dans la solution d'un courant d'hydrogène amené par le tube *t*. L'électrode de pla-

(¹) W.-M. CLARK, *The determination of Hydrogen ions*, 1920, p. 123.

tine platiné est immergée seulement à moitié dans la solution. L'hydrogène utilisé était préparé par l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le zinc pur exempt d'arsenic ; on le purifiait en lui faisant traverser une solution de permanganate de potasse, puis une solution de soude. Avant de pénétrer dans l'électrode à hydrogène, il traversait un laveur

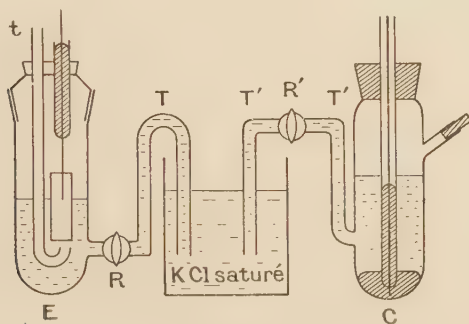


Fig. 2.

E, demi-élément à hydrogène.
C, demi-élément au calomel.
T, T', tubes remplis de KCl saturé.
R, R', robinets.

contenant, dans les cas où j'avais un volume suffisant de liquide, une petite quantité de la solution étudiée.

4. **Électrode au calomel.** — J'ai employé une électrode au calomel renfermant soit du chlorure de potassium normal, soit du chlorure de potassium saturé. La préparation du calomel est faite par la méthode indiquée par Lipscomb et Hulett (1916) en électrolysant une solution à 3 ou 4 o/o d'acide chlorhydrique avec anode en mercure. On recueille à la surface de l'anode le calomel chargé de fines gouttelettes de mercure. Les forces électromotrices des demi-éléments préparés à l'aide de ce calomel ont fait preuve d'une constance parfaite au cours de ces mesures et ont concordé à une frac-

tion de millivolt près. Pour éviter l'erreur que peut introduire dans la mesure le contact accidentel du liquide et du fil de platine qui sert d'électrode, on amalgame du mercure sur ce fil.

La liaison entre l'électrode à hydrogène et le demi-élément au calomel est faite à l'aide d'une solution saturée de chlorure de potassium dans laquelle plongent les deux tubes non capillaires T et T'. J'ai choisi comme liquide intermédiaire le chlorure de potassium saturé, tout d'abord parce que sa grande conductibilité diminue la résistance de la pile dont j'avais à mesurer la force électromotrice et aussi parce que, pour cette solution, on peut considérer que la différence de potentiel au contact liquide étudié — liquide intermédiaire est pratiquement négligeable (Michaelis et Davidoff, 1912). Je n'ai pas cru nécessaire de faire l'interpolation de Bjerrum. De plus, le coefficient de température du demi-élément au chlorure de potassium saturé est tel qu'il tend à contrebalancer l'effet d'un changement de température sur la chaîne et électrode au calomel — électrode à hydrogène. Le tube T est lui-même rempli de KCl saturé jusqu'au robinet R au niveau duquel s'opère le contact entre la solution de chlorure et la solution étudiée. Ce robinet est soigneusement dégraissé et la mince couche de liquide qui existe entre les parois, quand il est fermé, suffit à assurer le passage du courant. Ce procédé a l'inconvénient d'introduire une plus grande résistance dans le circuit du galvanomètre, mais il permet d'éviter complètement le mélange qui pourrait se produire accidentellement entre le liquide intermédiaire et la solution dont on mesure le pH.

La fermeture du robinet n'entraîne pas d'erreur due à une différence de potentiel accessoire au contact liquide-paroi ; en effet, la différence entre deux mesures de R_x faites, l'une le robinet étant fermé, l'autre le robinet étant ouvert, est de l'ordre de 7 à 8 ohms, c'est-à-dire que l'erreur que l'on peut

introduire dans la mesure en opérant le robinet R étant fermé est pratiquement négligeable.

Enfin, l'ensemble cellule à hydrogène — demi-élément au calomel était placé dans un thermostat.

5. *Élément Weston.* — J'ai utilisé deux éléments Weston du type normal saturé, préparés par le procédé indiqué par Clark ⁽¹⁾. Le sulfate de cadmium employé était obtenu électrolytiquement par un procédé analogue à celui qui m'a servi pour préparer le calomel.

6. *Marche d'une expérience.* — Les mesures effectuées avec une électrode à hydrogène à courant gazeux peuvent être considérées comme satisfaisantes quand la force électromotrice de l'ensemble cellule à hydrogène — demi-élément au calomel est devenue constante et indépendante de la vitesse de passage du courant gazeux. J'opérais de la manière suivante : je faisais passer d'abord pendant quelques minutes un courant rapide pour assurer le brassage de la solution par l'hydrogène et pour éliminer l'oxygène dissous. Je faisais passer ensuite un courant plus lent (2 à 3 bulles par seconde) et je considérais que l'équilibre était obtenu lorsque l'indication du potentiomètre atteignait une valeur constante, qu'elle conservait pendant un court arrêt du courant d'hydrogène. Dans beaucoup de cas, pour contrôler les résultats, j'ai effectué les mesures avec deux électrodes à hydrogène en parallèle, opposées au même demi-élément au calomel ; les forces électromotrices obtenues concordaient à 1 ou 2 millivolts près. Je vérifiais périodiquement la constance de la force électromotrice de l'élément au calomel en l'étalonnant à l'aide de la solution tampon-étalon à acétate de Michaelis ($\text{pH} = 4,616$) ⁽²⁾. La valeur obtenue a été,

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, p. 157.

⁽²⁾ E. MICHAELIS, *Manuel de Technique de Physico-Chimie*, Masson, édit., 1923, p. 183.

pour l'élément à chlorure de potassium saturé, $e = 0$ v. 253 à 18° (La valeur correspondante indiquée par Michaelis est égale à 0 v. 2509).

J'ai rarement tenu compte de la correction barométrique qui, à la précision de nos mesures, était généralement négligeable (voir p. 10).

La somme des erreurs qui pouvait être commise dans la mesure de la différence de potentiel ne dépassait certainement pas 4 millivolts : il en résulte pour les valeurs de pH qui sont données dans ce travail, une erreur absolue inférieure à 0,05.

Les valeurs déterminées à plusieurs semaines d'intervalle, pour les pH de solutions de composition identique, mais chaque fois nouvellement préparées, ont toujours concordé à ce degré de précision.

CHAPITRE II

Mesure du pouvoir rotatoire.

1. — Pour mesurer les rotations dans le spectre visible, j'ai utilisé le polarimètre à deux plages du type classique représenté sur la *figure 3*. Le polariseur P est un prisme à champ normal de Glazebrook ; l'analyseur est un analyseur à pénombre constitué par un autre prisme de Glazebrook A , immédiatement précédé d'un petit prisme de Lippich p , qui occupe une moitié du champ seulement. L'angle de pénom-

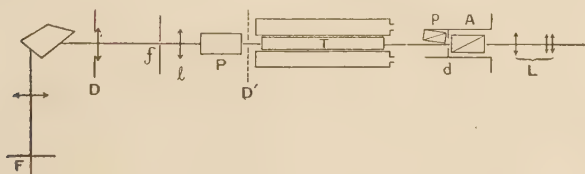


Fig. 3.

bre est l'angle des sections principales des prismes A et p ; on peut le modifier en faisant tourner p par rapport à A , à l'aide d'une vis solidaire de p . Les verniers de l'analyseur permettent de lire le $1/100$ de degré et d'apprécier $1/200$ de degré.

2. — Source de lumière. Production des radiations monochromatiques. — J'ai généralement employé comme source de lumière une lampe à vapeur de mercure dans le quartz, à haute pression, modèle George, fonctionnant en régime sous 3 ampères 80 volts, qui présentait un grand éclat et une très grande fixité. Certaines mesures nécessitaient une très lon-

gue colonne de liquide actif (75 cm.) ; dans ce cas, j'ai fait usage d'une lampe à mercure d'un type spécial qui avait été étudiée au Laboratoire et dont l'éclat intrinsèque, bien supérieur à celui du brûleur précédent, m'a permis des pointés suffisamment précis, même pour la radiation 4358, malgré l'absorption qui résultait pour cette longueur d'onde de la grande épaisseur de liquide utilisée. J'obtenais des images monochromatiques de la source lumineuse à l'aide d'un séparateur à déviation constante construit avec un prisme Broca en flint dense de 3 cm. de hauteur. La fente f du deuxième collimateur du séparateur joue le rôle de source monochromatique ; une très légère rotation du prisme permet d'amener successivement sur cette fente les différentes images monochromatiques de la source. Le système dispersif ne séparait pas les deux raies jaunes du mercure et les mesures ont porté sur la lumière jaune totale (λ moyen = 5780 Å). Pour éliminer les petites quantités de lumière jaune et verte observées avec la raie bleue (4358 Å), j'ai adopté la méthode indiquée par Perkin ⁽¹⁾ et j'ai placé entre l'œil et la lunette un petit prisme à vision directe qui assurait une complète purification.

3. Montage de l'appareil. — Une lentille achromatique l à court foyer projette une image de la source monochromatique f sur l'arête postérieure du prisme de Lippich, arête qui forme la ligne de séparation des plages. Tout contre ce prisme se trouve un diaphragme d , de 4 mm. de diamètre. On vise à l'aide d'une lunette L ce diaphragme d et c'est sur son image que l'œil met au point. Un diaphragme D placé dans le séparateur limite le faisceau lumineux ; la première lentille l en donne une image D' un peu au delà du polariseur ; c'est là qu'est placé le tube polarimétrique T . Le parallélisme du faisceau employé est tel que les différents rayons qui le com-

(1) PERKIN, *Trans. of the chem. Soc.*, t. 89, 1906, p. 615.

posent sont modifiés de la même manière par les prismes à champ normal qu'ils traversent et les deux plages peuvent être considérées comme étant uniformément éclairées.

Les diaphragmes qui limitent le faisceau des rayons réellement utilisés sont, l'un *d*, l'autre le cercle oculaire. La lunette a été choisie de telle manière que le diamètre de ce dernier soit un peu inférieur au diamètre moyen de la pupille de l'œil, de telle sorte que celle-ci ne diaphragme pas le faisceau. La lunette L permet de voir l'image du diaphragme *a* sous un diamètre apparent d'environ 1° favorable à la comparaison de l'éclat des plages. On a donné au tube T un diamètre suffisant (18 mm.) pour ne pas supprimer de rayons utiles et pour éviter les réflexions sur sa paroi interne. Ce tube est fermé à ses extrémités par deux galets maintenus en place par deux capuchons vissés. Il est entouré d'un manchon cylindrique en laiton dans lequel on fait passer de l'eau à température constante.

4. Précision des mesures — L'angle de pénombre le plus favorable correspondant à l'éclat de la source employée était voisin de 1°. Chaque pointé était recommencé, plusieurs fois et chaque pouvoir rotatoire a été déterminé en prenant la moyenne de deux séries de mesures faites pour les deux positions à 180° de l'analyseur, chaque série comprenant elle-même de 10 à 20 pointés. On déterminait le zéro de l'appareil le tube polarimétrique plein d'eau étant en place, pour être sûr d'éviter toute erreur due à la biréfringence des galets qui en assuraient la fermeture. La précision obtenue était très bonne ; les pointés successifs ne s'écartaient pas pour $\lambda = 5460$ de plus de 1/100 de degré de la valeur moyenne que l'on peut considérer comme très exacte. On déterminait ensuite, après avoir introduit dans le tube la substance à étudier, la nouvelle position du plan de polarisation. L'écart moyen des pointés par rapport à la valeur moyenne était un peu plus grand que précédemment ; l'erreur commise était

d'environ $2/100$ de degré, ce qui conduisait à une erreur totale absolue de $3/100$ de degré environ. Les solutions dont je mesurais le pouvoir rotatoire étant très diluées, les angles de rotation observés étaient petits et atteignaient au maximum $2^{\circ}5$ pour les solutions les plus acides de nicotine, pour une longueur du tube polarimétrique de 75 cm., ce qui correspondait à une erreur relative de $3/250$, soit un peu plus de $1/100$. La précision était du même ordre pour les mesures du pouvoir rotatoire du sulfate de quinine.

CHAPITRE III

Variations du pouvoir rotatoire de la nicotine en fonction de la concentration en ions hydrogène.

1. — En 1896, Gennari ⁽¹⁾ a fait une première étude du pouvoir rotatoire de la nicotine et de ses sels en solution aqueuse et il a montré que, pour certains mélanges de nicotine et d'acide acétique additionnés d'eau, on observe un changement du signe de la rotation et une dispersion rotatoire anormale. Il a conclu que l'on peut rattacher ce cas de dispersion anormale à celui qui avait été observé bien auparavant par Biot ⁽²⁾ sur les solutions d'acide tartrique en présence de différentes substances (acides chlorhydrique, sulfurique, citrique et alcalis) et dans différents solvants et il l'a expliqué en admettant que l'on a dans la solution un mélange de deux espèces optiques à rotations de signes contraires et à dispersions différentes.

Gennari a étudié surtout les mélanges équimoléculaires d'acide acétique pur et de nicotine liquide, étendus d'eau et il a admis que les deux espèces optiques en présence étaient dans ce cas la nicotine en excès, non combinée à l'acide et le sel formé, la nicotine libre déviant le plan de polarisation vers la gauche alors que l'acétate de nicotine le fait tourner vers la droite.

Gennari avait étudié seulement des solutions concentrées ; la quantité *p* de substance active contenue dans 100 g. de solution était toujours supérieure à 20 g. pour la nicotine.

(1) GENNARI, *Zeit. f. Phys. Chem.*, t. 19, 1896, p. 130.

(2) BIOT, *Mémoires de l'Acad. des Sciences*, t. 15, 1838, p. 93 ; t. 16, 1838, pp. 229-396.

Dans le cas de l'acétate de nicotine, p variait de 100 g. à 30 g. Pour les concentrations extrêmes, la dispersion rotatoire était normale et les rotations étaient toutes positives ou toutes négatives. Pour les valeurs de p comprises entre 77 gr. 45 et 76 g. 30, la rotation s'annulait et changeait de signe, pour une longueur d'onde voisine de $\lambda = 4890 \text{ \AA}$.

Les rotations observées par Gennari passait régulièrement d'une valeur négative à une valeur positive au fur et à mesure que l'on diluait la solution ; le pouvoir rotatoire spécifique paraissait atteindre pour les plus grandes dilutions une valeur positive limite qui était voisine de 20° pour la raie $\lambda = 5330 \text{ \AA}$ et qui était à peu près la même pour tous les sels de nicotine. Il est donc naturel de penser que l'espèce optique qui fait tourner à droite le plan de polarisation est en réalité, non pas de l'acétate de nicotine, ainsi que le croyait Gennari, mais l'ion qui résulte de la dissociation électrolytique de ce sel et dont la proportion augmente sous l'influence de la dilution.

Dans cette hypothèse, le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]^M$ correspondant à une solution donnée s'exprime en fonction des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_1^M$ et $[\alpha]_2^M$ de la molécule de nicotine et du cation correspondant en admettant la loi d'addition des rotations de Biot : si, sur n molécules de nicotine, x disparaissent pour donner x cations, qui font équilibre aux ions acides présents dans la solution, on a :

$$(1) \quad n[\alpha]^M = (n - x) [\alpha]_1^M + x[\alpha]_2^M.$$

J'ai repris ces mesures en considérant au contraire des solutions étendues de nicotine auxquelles j'ajoutais progressivement différents acides et j'ai mesuré parallèlement leur pouvoir rotatoire et leur concentration en ions hydrogènes.

La loi d'Ostwald étant en effet applicable à ces électrolytes, on pouvait pour chaque quantité d'acide ajoutée déduire du pH les proportions relatives, $(n - x)$ et x , de la nicotine

libre non dissociée et du cation correspondant libéré par la dissociation du sel formé. On pouvait voir alors s'il existait une relation quantitative entre les deux variables pouvoir rotatoire et degré d'acidité et si les variations du pH pouvaient expliquer celles du pouvoir rotatoire.

2. — La nicotine ($C^{10}H^{14}N^2$) est une base bitertiaire assez énergique et l'on a déterminé les deux constantes K_1 et K_2 correspondant à ses deux fonctions. Elles ont pour valeur à 15°, d'après Kolthoff ⁽¹⁾ (mesures conductométriques) :

$$K_1 = 7 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad K_2 = 1,4 \cdot 10^{-11}.$$

J'avais obtenu la nicotine à l'état de très grande pureté ; son pouvoir rotatoire pris à l'état liquide à 20° C. concordait bien avec les valeurs indiquées (Landolt : $[\alpha]_D = -162^\circ$). Enfin, je l'avais comparée à un échantillon très pur dont je disposais. Le produit s'altérait à la longue sous l'action de l'air et de la lumière et jaunissait légèrement. Il présentait alors pour les longueurs de colonnes liquides utilisées une absorption gênante qui réduisait la précision des mesures pour la raie bleue (4 358 Å) du mercure. Aussi, avant de préparer une solution, je redistillais la nicotine et ne recueillais que le produit qui passait à 247° sous la pression atmosphérique. J'obtenais ainsi un produit très pur, tout à fait limpide, à partir duquel je préparais une solution M/10 (décinormale moléculaire).

Le titre de la solution était déterminé à l'aide d'une solution chlorhydrique ; le titrage électrométrique en permettait la vérification.

3. — Etude électrométrique des solutions acides de nicotine. — J'ai refait la détermination des constantes K_1 et K_2

(1) KOLTHOFF, *La détermination colorimétrique de la concentration des ions hydrogène* (traduction Vellinger), Gauthier-Villars, Paris, 1926, p. 247.

pour le produit que j'employais en les déduisant de la courbe de neutralisation de la nicotine par un acide fort. J'ai déjà rappelé, en effet, que si l'on trace, pour une base, la courbe qui représente au cours de la neutralisation la variation du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée, la valeur de la constante de dissociation K_B est donnée à partir du pH (pH_m) correspondant à la demi-neutralisation par la formule :

$$pK_B = \log \frac{1}{K_B} = \log \frac{1}{K_w} - pH_m.$$

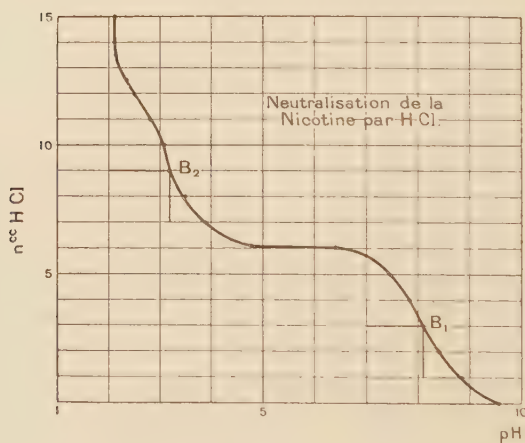


Fig. 4.

K_w étant la constante de dissociation de l'eau (10^{-14}) (voir p. 5).

J'ai neutralisé 6 cm³ de nicotine décimale moléculaire par addition progressive d'acide chlorhydrique N/10; la courbe qui donne les pH en fonction du nombre de centimètres cubes ajoutés est représentée sur la *figure 4* ($pH = f(n)$).

Elle met en évidence les deux fonctions basiques qui appa-

raissent comme nettement séparées ; il en résulte que l'on peut déterminer chaque constante à partir des deux points B_1, B_2 correspondant aux demi-neutralisations. On obtient ainsi pour K_1 et K_2 les valeurs :

$$\begin{aligned} -\log K_1 &= 14 - 8,10 = 5,90; & K_1 &= 1,3 \cdot 10^{-6} \\ \text{et } -\log K_2 &= 14 - 3,15 = 10,85; & K_2 &= 1,4 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Cette deuxième valeur coïncide très bien avec celle qui a été donnée par Kolthoff. Les deux valeurs de K_1 au contraire sont un peu différentes. Plusieurs déterminations successives de K_1 nous ont donné, à partir des courbes correspondantes, les valeurs $0,90 \cdot 10^{-6}$ et $1,3 \cdot 10^{-6}$ avec l'acide chlorhydrique normal et $1,10 \cdot 10^{-6}$ avec l'acide acétique normal. La courbe $\text{pH} = f(n)$ relative à l'acide acétique coïncide très exactement avec la courbe donnée plus haut (fig. 4).

4. — Étude du pouvoir rotatoire. — a) *Solutions chlorhydriques*. — Les solutions étudiées ont toutes été préparées en partant de 50 cm³ de la même solution M/10 auxquels on ajoutait une quantité variable d'acide chlorhydrique normal (de 0 à 8 cm³). J'employais un tube polarimétrique d'une longueur l égale à 30 cm. En effet, même à l'état pur, la nicotine présente pour la partie la plus réfrangible du spectre visible une absorption notable qui, pour une longueur plus grande de la colonne liquide, aurait diminué la précision des pointés dans la raie bleue.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont calculés par la formule :

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c},$$

dans laquelle $l = 3$ décimètres et $c = 1,622$ (1),

d'où :

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{4,866}.$$

(1) Les pouvoirs rotatoires sont ainsi tous rapportés à la quantité de substance active mise initialement en solution.

La détermination des pouvoirs rotatoires et, parallèlement, celle des concentrations en ions hydrogène ont été faites à la température constante de 21° C. Les résultats obtenus correspondent aux trois raies fondamentales du mercure,

$$\lambda = 0 \mu 5780, \quad \lambda = 0 \mu 5461, \quad \lambda = 0 \mu 4358.$$

Ils sont résumés dans le tableau I ci-après :

Les solutions renfermant de 0 à 3,5 cm³ d'acide chlorhydrique ont une dispersion normale. Il en est de même pour les deux solutions contenant 4,5 et 5 cm³ d'acide chlorhydrique, mais ces deux dernières ont un pouvoir rotatoire positif. Au voisinage de pH = 7,60, la dispersion est anormale; la solution contenant 4 cm³ d'acide chlorhydrique présente la même rotation pour le jaune et pour le vert et une rotation plus petite mais très voisine pour le bleu.

TABLEAU I

Nicotine $\frac{M}{10}$, $[\alpha] = f(\text{pH})$, à 21° centigrades.

Nombres de cm ³ d'HCl ajoutés à la solution	Valeurs des pH	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
		$\lambda = 5780$	$\lambda = 5461$	$\lambda = 4358$
0	9,61	— 79,9	— 92,1	— 173
0,5	9,05	— 69,2	— 80,8	— 153,5
1	8,73	— 57,1	— 66,4	— 132,1
1,5	8,52	— 46,6	— 54	— 104,8
2	8,33	— 40,5	— 46,8	— 87,1
2,5	8,20	— 31,8	— 36	— 67,8
3	7,96	— 17,7	— 21	— 41,1
3,5	7,79	— 7	— 8,2	— 19,1
4	7,54	+ 2,9	+ 2,9	+ 1,4
4,5	7,10	+ 11,5	+ 12,5	+ 17,9
5	4,79	+ 17,5	+ 19,5	+ 32,9
5,5	4,10	+ 17,7	+ 20,3	+ 33,7

A partir de la solution à laquelle on a ajouté 5 cm³ d'acide chlorhydrique, la rotation n'augmente pas pour une

nouvelle addition d'acide et on peut admettre que toute la nicotine est transformée en chlorhydrate complètement dissocié électrolytiquement.

La figure 5 représente la variation du pouvoir rotatoire

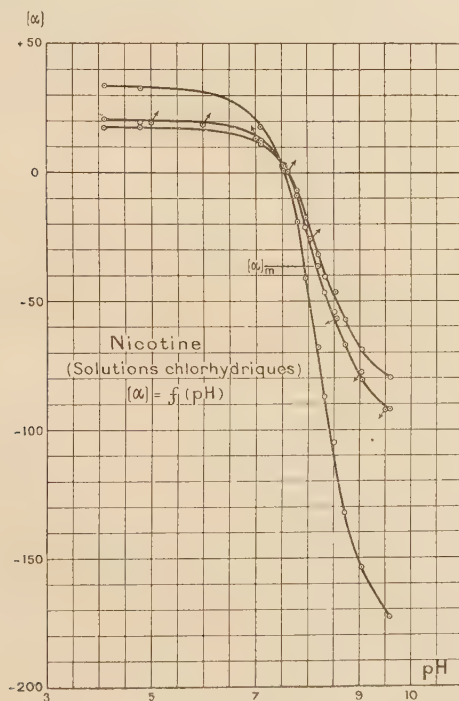


Fig. 5.

spécifique en fonction du pH au cours de la neutralisation de la première fonction basique. La courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ a bien la forme en S qui avait été prévue.

Les deux courbes : $n = f(\text{pH})$, et $[\alpha] = f(\text{pH})$, lorsqu'on choisit une échelle convenable, coïncident très exactement. Il y a donc bien proportionnalité entre la variation du pouvoir rotatoire et la quantité d'acide ajoutée à la solution et le pou-

voir rotatoire peut bien s'exprimer à l'aide de la formule (1) (p. 22) ainsi que nous l'avions supposé.

Ceci étant vrai pour toutes les radiations, il en résulte que, comme on peut le constater sur la figure, le point d'ordonnée moyenne des courbes obtenues pour les différentes radiations correspond à un même pH (égal à pK_1); il résulte de l'équation (1) (voir p. 22) qu'il existe une relation linéaire entre les pouvoirs rotatoires relatifs à deux longueurs d'onde données; on a en effet, pour les radiations jaune et verte, par exemple :

$$[\alpha]_j = (n - x)[\alpha]_{1j}^M + x[\alpha]_{2j}^M$$

et

$$[\alpha]_v = (n - x)[\alpha]_{1v}^M + x[\alpha]_{2v}^M$$

D'où, quel que soit x :

$$[\alpha]_v = a \cdot [\alpha]_j + b,$$

a et b étant des quantités constantes.

Aux environs de la demi-neutralisation, à une faible variation du pH correspond une grande variation de $[\alpha]$; le pH de ces solutions peut donc, pour de telles concentrations, être déterminé avec une très grande exactitude par l'intermédiaire de la mesure optique qui, elle, peut être faite avec une grande précision.

b) *Solutions acétiques.* — J'ai effectué la même série de mesures en neutralisant progressivement la nicotine décinormale moléculaire par de l'acide acétique normal.

La courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ relative à ces solutions se superpose à la courbe obtenue précédemment pour les solutions chlorhydriques.

A un même pH correspond donc, quel que soit l'acide employé, une même valeur du pouvoir rotatoire, aux erreurs d'expériences près.

5. Détermination de la constante K_1 à partir de la mesure optique. — On peut en partant de chacune des courbes pré-

cédentes déterminer la constante K_1 d'une manière tout à fait précise. La valeur de K_1 correspond en effet, ainsi qu'il a été dit précédemment, à la demi-neutralisation et par conséquent au pH de la solution qui contient des proportions égales de nicotine non dissociée et de cation. Si donc $[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ sont les pouvoirs rotatoires spécifiques extrêmes observés, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_m$ de la solution considérée est donné par la formule :

$$[\alpha]_m = \frac{[\alpha]_1 + [\alpha]_2}{2}.$$

La valeur du pH correspondant à cette valeur $[\alpha]_m$ nous donne $\log \frac{1}{K_1}$ et par conséquent la constante K_1 avec une très grande exactitude. En effet, la mesure optique permet de déterminer $[\alpha]_m$ avec une très grande précision et d'autre part, dans cette région de la courbe, à une grande variation de $[\alpha]$ correspond une très petite variation du pH. Ce procédé est certainement aussi précis que la méthode électrométrique que nous avons précédemment employée ; en effet, l'électrode à hydrogène est parfois très lente à se mettre en équilibre avec la solution, d'où une erreur si l'on attend trop peu de temps.

J'ai déduit des courbes précédentes les deux valeurs :

$$pK_1 = 5,80 \quad \text{et} \quad pK_1 = 5,85.$$

D'où pour K_1 les deux valeurs très concordantes :

$$1,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad 1,4 \cdot 10^{-6}.$$

6. Calcul du pouvoir rotatoire en fonction de la concentration des ions hydrogène. Courbe théorique. — La rotation observée pour une solution de pH connu étant égale ainsi que l'exprime la formule (1) à la somme des rotations dues respectivement à l'ion et au résidu de nicotine non dissociée

(résidu de dissociation), il est possible d'exprimer quantitativement le pouvoir rotatoire en fonction de la concentration en ions hydrogène.

Soient $b = \frac{x}{n}$, le degré de dissociation de la nicotine et $r = \frac{n-x}{n}$, le résidu de dissociation pour la solution considérée; b et r s'expriment simplement en fonction du pH à l'aide des formules relatives à l'équilibre de dissociation d'une base en solution étendue (Voir Michaelis⁽¹⁾).

$$b = \frac{1}{1 + \frac{K_w}{K_b} \frac{1}{h}} \quad \text{et} \quad r = \frac{1}{1 + K_b \frac{h}{K_w}}$$

avec : K_w = constante de dissociation de l'eau,

K_b = constante de dissociation de la base considérée,

h = concentration des ions hydrogène ($\text{pH} = \log \frac{1}{h}$).

D'où, pour la valeur du pouvoir rotatoire spécifique, c'est-à-dire du pouvoir rotatoire rapporté à l'unité de masse du corps initial mis en solution :

$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_1}{1 + \frac{K_w}{K_b} \frac{1}{h}} + \frac{[\alpha]_2}{1 + K_b \frac{h}{K_w}}$$

où $K_w = 10^{-14}$ et $K_b = 1,5 \cdot 10^{-6}$ (moyenne des deux valeurs indiquées ci-dessus).

$[\alpha]_1$ et $[\alpha]_2$ sont les pouvoirs rotatoires spécifiques correspondant aux extrémités de la courbe : $[\alpha]_1 = + 19^{\circ}50$, $[\alpha]_2 = - 92^{\circ}50$ pour $\lambda = 0^{\mu}4561$.

J'ai calculé, pour cette radiation, à l'aide des formules précédentes, les valeurs théoriques de $[\alpha]$ pour les différentes valeurs de pH. Les points correspondants se dispo-

(¹) MICHAELIS, *loc. cit.*, p. 46.

sent régulièrement sur la courbe expérimentale (Voir fig. 5, par exemple).

7. Résumé. — Le pouvoir rotatoire des solutions plus ou moins acides de nicotine est étroitement lié à l'état de dissociation électrolytique de ce corps et il est fonction de la concentration en ions hydrogène de la solution. On peut exprimer quantitativement le pouvoir rotatoire en fonction du pH et expliquer ainsi les variations du pouvoir rotatoire, le passage d'un pouvoir rotatoire négatif à un pouvoir rotatoire positif, ainsi que la dispersion anormale observée pour quelques solutions.

L'étude expérimentale qui précède justifie donc bien l'hypothèse qui avait été tout d'abord énoncée.

Le point de vue précédent peut d'ailleurs être confirmé d'une autre manière : on sait, en effet, que la loi des mélanges de Biot a été mise par M. E. Darmois sous une forme géométrique particulièrement commode et a été énoncée par lui de la manière suivante : lorsqu'on fait un mélange en proportions variables de deux corps optiquement actifs, une courbe de dispersion relative à un mélange quelconque divise les ordonnées comprises entre les courbes correspondant à deux mélanges donnés dans un rapport constant ; il en résulte que les droites qui, pour chaque courbe de dispersion, joignent les points correspondant à deux longueurs d'onde données sont concourantes. Inversement, il est possible, étant donné pour un ensemble de solutions un tel faisceau de droites, de conclure à la présence dans les solutions de deux espèces optiquement actives seulement.

J'ai construit dans le cas de la nicotine, les droites de Darmois relatives à deux quelconques des longueurs d'onde pour lesquelles j'avais déterminé le pouvoir rotatoire ; elles forment un faisceau convergent, ce qui manifeste bien l'existence dans la solution de deux constituants optiquement actifs et de deux seulement.

Cette relation entre le pouvoir rotatoire et le pH existe pour un grand nombre d'autres corps appartenant aux groupes les plus différents de la chimie organique. Dans les chapitres suivants, je donne les résultats de mes mesures sur un autre alcaloïde, *la quinine et ses sels* et sur un acide aminé, *l'asparagine*.

CHAPITRE IV

Quinine et sulfates de quinine.

1. — Les alcaloïdes du quinquina (quinine, cinchonine, quinidine, cinchonidine, quinamine, etc.), présentent un pouvoir rotatoire variable suivant le solvant et très sensible en solution aqueuse à l'action des acides. Pour la quinine, par exemple, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ pour le jaune du sodium est égal à -170° dans l'alcool à 97 o/o ($c = 1$) et à -278° en solution aqueuse chlorhydrique, contenant 3 molécules d'acide pour une de base ⁽¹⁾.

J'ai étudié de manière précise, comme pour la nicotine, la variation en milieu aqueux du pouvoir rotatoire en fonction de l'acidité, en déterminant le pouvoir rotatoire pour des solutions de pH connu. Les mesures ont été faites pour un seul des alcaloïdes cités ci-dessus, la quinine, mais la même relation entre le pouvoir rotatoire et le pH existe très certainement pour tous les corps de ce groupe.

La quinine ($C^{20}H^{24}N^2O^2$) est une base bitertiaire et Kolthoff ⁽²⁾ a indiqué pour les constantes de dissociation correspondant à ses 2 fonctions les valeurs :

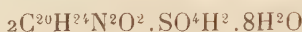
$$K_1 = 1,08 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad K_2 = 1,35 \cdot 10^{-10}$$

J'ai étudié l'influence de l'addition d'un acide fort, l'acide sulfurique, sur le pouvoir rotatoire de la quinine, en partant

⁽¹⁾ OUDEMANS, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas*, 1, 1882, p. 26.

⁽²⁾ KOLTHOFF. *Loc. cit.* p. 246.

soit de la quinine elle-même (hydratée à $3\text{H}_2\text{O}$), à laquelle j'ajoutais de l'acide, soit du sulfate basique



(à différentes concentrations) dont je faisais varier le pH par addition d'acide ou de base.

Les points de fusion des deux produits utilisés concordaient très bien avec les valeurs indiquées pour la quinine hydratée à $3\text{H}_2\text{O}$ (158°C.) et pour le sulfate basique à $8\text{H}_2\text{O}$ (192°C.). J'ai fait d'autre part l'essai classique par l'ammoniaque afin de m'assurer qu'il n'y avait pas de quantités notables d'autres alcaloïdes mêlés à la quinine.

2. Étude électrométrique. — La courbe ci-dessous (*fig. 6*) donne la variation du pH au cours de la neutralisation de la

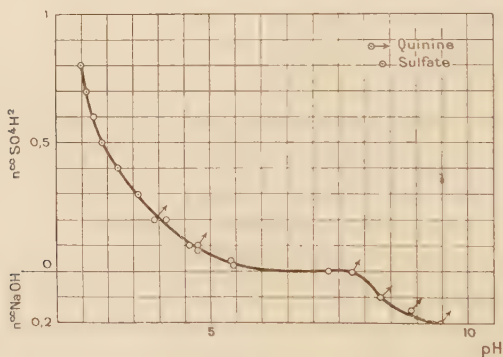


Fig. 6.

quinine hydratée et de son sulfate basique (à $8\text{H}_2\text{O}$) par l'acide sulfurique normal moléculaire. On partait de 200 cm^3 d'une solution de sulfate à $0\text{ g. }13$ pour 100 cm^3 de solution ($0\text{ mol. }0014$ par litre) et d'une solution de quinine à $0\text{ g. }07$ pour 100 cm^3 ($0\text{ mol. }0018$) par litre, auxquels on ajoutait l'acide par dixième de cm^3 .

L'examen de la courbe montre que les deux fonctions n'empiètent pas de façon sensible l'une sur l'autre. Le sulfate acide est fortement hydrolysé. On peut donc seulement déduire de la première partie de la courbe la constante K_1 relative à la première fonction basique. Elle est égale à :

$$K_1 = 2 \cdot 10^{-6}$$

L'étude du pouvoir rotatoire qui va suivre nous permettra la détermination de la deuxième constante K_2 , que l'on ne peut pas ici déduire très facilement de la deuxième partie de la courbe à cause de l'hydrolyse.

3. Étude du pouvoir rotatoire. — A cause de la faible solubilité de la quinine et de son sulfate basique, j'ai dû employer un tube polarimétrique de 75 cm. de long afin d'obtenir des rotations suffisamment grandes (de $-1^{\circ}63$ à $-2^{\circ}55$ pour $\lambda = 0 \mu 546$). L'erreur relative était alors de $\frac{0,03}{2}$ en moyenne, soit de $\frac{1,5}{100}$.

Pour calculer les pouvoirs rotatoires spécifiques, je les ai rapportés dans les deux cas à la masse de la substance active anhydre ($C^{20}H^{24}N^2O^2$) renfermée dans la solution.

Les masses moléculaires de la quinine hydratée, de la quinine anhydre et du sulfate basique à $8H^2O$ étant respectivement 378, 324 et 890, les pouvoirs rotatoires spécifiques étaient donnés par les formules :

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} \cdot \frac{890}{2 \times 324} = \frac{100 \alpha}{0,975} \cdot 1,373$$

pour le sulfate de quinine et :

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} \cdot \frac{378}{324} = \frac{100 \alpha}{0,517} \cdot 1,166$$

pour la quinine, les concentrations initiales c de la substance active étant respectivement égales à 0,13 et à 0,07.

Les courbes représentées sur la *figure 7* indiquent pour les raies jaune et verte du mercure la variation de $[\alpha]$ en fonction du pH.

Si l'on considère les deux fonctions comme complètement séparées, on peut appliquer à chacune d'elles les formules que nous avons données plus haut pour la nicotine (voir

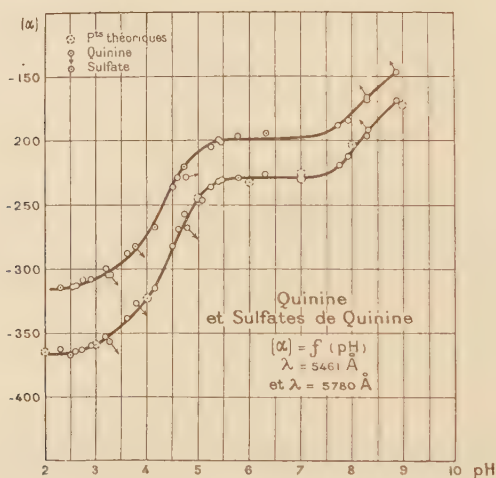


Fig. 7.

p. 30). De la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ on déduit les valeurs des constantes :

$$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-6} \quad \text{et} \quad K_2 = 2,2 \cdot 10^{-10},$$

K_2 étant déterminée ici sans ambiguïté.

Les valeurs des pouvoirs rotatoires $[\alpha]$ caractéristiques de la quinine non dissociée, de l'ion monovalent et de l'ion divalent étant respectivement -165° , -230° et -365° pour $\lambda = 0,546$, on obtient pour les pouvoirs rotatoires calculés les points représentés en pointillé sur la figure 7. Ils se répartissent sur la courbe expérimentale de façon très satisfaisante.

CHAPITRE V

Pouvoir rotatoire de l'asparagine.

1. — Les résultats expérimentaux et théoriques qui précèdent montrent la relation étroite qui existe entre le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution d'un corps optiquement actif et le pH de la solution lorsque ce corps possède une ou plusieurs fonctions basiques.

La même relation a été mise en évidence dans le cas où la substance active présente une fonction acide : en neutralisant l'acide malique par l'oxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, M. Darmois ⁽¹⁾ a observé une variation tout à fait régulière du pouvoir rotatoire en fonction de la quantité d'oxyde ajoutée. La courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ correspondante présente l'allure d'une courbe de neutralisation ordinaire.

Ultérieurement MM. F. Vlès et Ed. Vellinger ⁽²⁾ ont signalé une variation analogue du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en fonction du pH ⁽³⁾.

J'ai cherché à montrer l'importance tout à fait générale de l'effet de la dissociation électrolytique sur le pouvoir rota-

(1) M. E. DARMOIS, Procédés d'étude des corps actifs. Application aux composés de l'acide malique, du cuivre et des bases. *Journ. de Physique*, sér. VI, t. 5, n° 8, août 1924, p. 225 ; et sur les composés de l'acide malique et du cuivre. *C. R. Acad. Sc.*, t. 178, 1924, p. 1981.

(2) F. VLÈS et Ed. VELLINGER, *loc. cit.* (voir p. 6).

(3) Le cas de l'acide tartrique est d'ailleurs beaucoup plus complexe ; les anomalies du pouvoir rotatoire de ce corps en solution aqueuse, en solution acide et en solution basique ont été attribuées à l'existence de deux et même de trois formes actives.

toire des corps dissous en examinant le cas des acides aminés. Ces composés sont en effet particulièrement intéressants du fait qu'ils sont ampholytes, c'est-à-dire qu'ils possèdent à la fois une fonction acide et une fonction basique ; on doit donc s'attendre à avoir en présence, en proportions variables suivant le degré d'acidité de la solution, la molécule entière non dissociée et les deux ions positif et négatif auxquels elle peut donner naissance.

Parmi les nombreux acides aminés doués du pouvoir rotatoire (acide aspartique, leucine, tyrosine, histidine, tryptophane, etc.) j'ai tout d'abord choisi pour cette étude l'asparagine, $C^4H^8N^2O^3$, corps que j'ai pu me procurer à l'état de très grande pureté et pour lequel les tables de constantes indiquaient une variation notable du pouvoir rotatoire spécifique suivant la nature acide ou basique du solvant. La dilution des solutions étudiées conduisait cependant à mesurer des pouvoirs rotatoires petits ; pour augmenter autant que possible la précision des mesures, j'ai utilisé un tube polarimétrique de 75 cm. de longueur, ce qui amenait, pour les solutions les plus acides, à mesurer des rotations de l'ordre de 4^0 pour la raie 5461. L'erreur relative sur la mesure était alors de $\frac{0.03}{4^0} = \frac{3}{400}$, soit environ 1/100 ; ce qui donne pour ces solutions une erreur absolue de 0.25 environ sur $[\alpha]$.

On a déterminé deux constantes de dissociation pour l'asparagine, une constante K_a correspondant à une fonction acide et une constante K_b correspondant à une fonction basique. D'après Scudder ⁽¹⁾ :

$$K_a = 1,4 \cdot 10^{-9}, \quad K_b = 1,5 \cdot 10^{-12}.$$

2. Pouvoir rotatoire de l'asparagine en présence d'acides ou de bases. — Le tableau suivant résume les mesures rela-

(1) H. SCUDDER, *The electrical conductivity and ionization constants of organic compounds*, New-York, 1914.

TABLEAU II

Asparagine ($c = 1,7$, $t = 20$ degrés centigrades)

$$[\alpha] = f(\text{pH}).$$

Valeurs des pH		Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
Solutions chlorhydriques	Solutions acétiques	$\lambda = 5780$	$\lambda = 5461$	$\lambda = 4358$
0,10	»	+ 29,8	+ 34	+ 59,2
0,57	»	+ 28,9	+ 32,9	+ 57,6
1,09	»	+ 26,7	+ 30,6	+ 52,5
1,64	»	+ 20,5	+ 23,4	+ 40,9
2,24	»	+ 8,1	+ 9,4	+ 16,6
»	2,46	+ 3,5	+ 4,4	+ 8
»	2,66	+ 0,9	+ 1,2	+ 2,7
2,77	»	+ 0,1	0	+ 0,8
»	2,86	— 0,8	— 0,9	— 0,9
»	2,92	— 1,2	— 1,4	— 1,8
3,12	»	— 2,6	— 3	— 3,4
»	3,21	— 3	— 3,4	— 4,4
»	3,41	— 4,1	— 4,5	— 6,3
3,53	»	— 4,5	— 5,1	— 7,2
»	3,56	— 4,5	— 5,1	— 7
Solutions aqueuses d'asparagine				
4,18		— 5,5	— 6	— 9,3
4,20		— 5,6	— 6,1	— 9,3
Asparagine en présence de :				
NaOH	AzH ⁺ OH			
7,32	»	— 5,3	— 6	— 9,4
7,77	»	— 5,2	— 6,1	— 9,3
8,26	»	— 5,6	— 6	— 9,4
»	8,70	— 6,7	— 7,8	— 11,9
8,85	»	— 6,8	— 8,1	— 12,3
9,04	»	— 7,9	— 9,2	— 15
»	9,08	— 7,9	— 9,2	— 15
»	9,64	— 9,7	— 11	— 17,7
»	10	— 10,5	— 11,8	— 19
11,60	»	— 10,3	— 11,8	— 19
13,15	»	— 8,9	— 10	— 16,2
13,39	»	— 7,2	— 8,5	— 13,1

tives à une solution d'asparagine de concentration égale à 1,7, dont on faisait varier le pH par addition d'acides ou de bases. Le produit employé était l'asparagine cristallisée, $C^4H^8N^2O^3.H^2O$ ($M = 150$). Les pouvoirs rotatoires spécifiques ont été rapportés à l'unité de masse de la substance hydratée et ont été calculés à l'aide de la formule :

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{7,5 \times 1,7} = \frac{100 \alpha}{12,75}.$$

Ils sont donnés pour les trois radiations $\lambda = 5780 \text{ \AA}$, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ du mercure.

Dans la mesure de la concentration en ions hydrogène, j'ai utilisé le demi-élément au calomel à chlorure de potassium normal.

Il résulte de l'ensemble de ces valeurs de $[\alpha]$ que, dans le spectre visible, la dispersion rotatoire est normale pour les pH extrêmes. Comme dans le cas de la nicotine, le pouvoir rotatoire change de signe et la dispersion devient anormale pour un pH intermédiaire, ici égal à 3. Il est probable que pour les solutions de pH voisin de 3, l'anomalie de dispersion se présente dans la partie ultra-violette du spectre.

La courbe représentative $[\alpha] = f(\text{pH})$ (voir *fig. 8*) a l'allure d'une courbe de neutralisation où les deux fonctions acide et base sont nettement séparées ; elle présente en effet un long palier dans la région du point isoélectrique de l'asparagine ($\text{pH} = 5,6$). Pour tous les points de ce palier, la solution renferme des molécules non dissociées en présence d'une quantité extrêmement petite d'anions et de cations, de telle sorte que l'on peut admettre que, pour ces solutions, le pouvoir rotatoire est celui qui correspond à la molécule entière d'asparagine. Le pouvoir rotatoire relatif au cation est assez fortement positif ; celui qui correspond à l'anion est négatif, mais peu différent de celui de l'asparagine isoélectrique.

J'ai comparé les effets obtenus par l'addition d'un acide

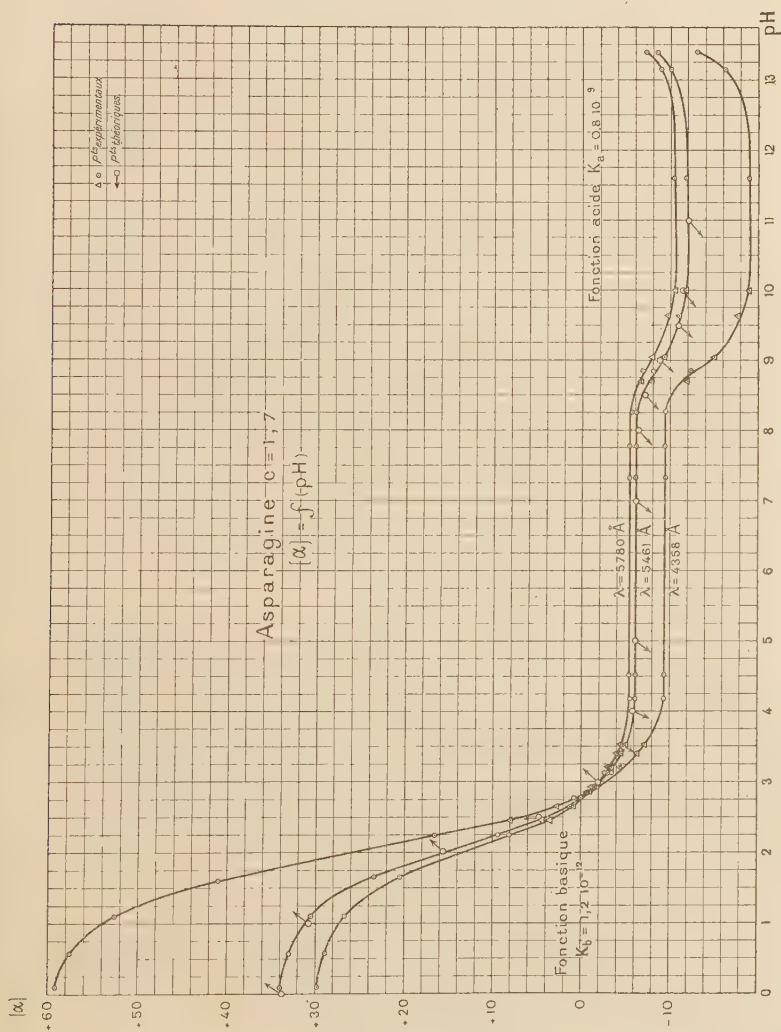


Fig. 8.

fort et d'une base forte (HCl, NaOH) d'une part, d'un acide faible et d'une base faible ($C^2H^4O^2$, NH^4OH) d'autre part. Dans la figure 8, les points entourés d'un cercle se rapportent à l'acide chlorhydrique ou à la soude, ceux entourés d'un triangle à l'acide acétique ou à l'ammoniaque.

La rotation est la même pour un même pH, ce qui manifeste ici encore la liaison étroite qui existe entre le degré de dissociation électrolytique et le pouvoir rotatoire.

Pour arriver à un même pH, il faut ajouter à la solution d'asparagine des quantités extrêmement différentes d'acide chlorhydrique et d'acide acétique : (pH = 2,66 pour une molécule-gramme d'asparagine en présence de 0 mol. 250 d'acide chlorhydrique ou de 20 molécules d'acide acétique), ce qui tient à l'hydrolyse considérable du sel de l'acide acétique. Le sel de l'acide chlorhydrique est lui-même fortement hydrolysé, ainsi qu'il résulte aussi de l'étude électrométrique que j'ai faite d'autre part. La même remarque s'applique aux solutions d'asparagine en présence d'ammoniaque. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point à la fin du présent chapitre.

3. Courbe théorique. — On peut ici encore exprimer quantitativement le pouvoir rotatoire en fonction de la concentration en ions hydrogène et des constantes de dissociation, K_a et K_b , de l'asparagine. Les deux fonctions ont des domaines nettement distincts ; on peut donc, comme dans le cas de la quinine, faire le calcul pour les deux courbes en S considérées séparément. Pour la fonction acide, le pouvoir rotatoire est donné par la formule :

$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_a}{1 + \frac{h}{K_a}} + \frac{[\alpha]_b}{1 + \frac{K_b}{h}},$$

(cf. Michaelis, *loc. cit.*, p. 42), où $[\alpha]_a = -12^\circ$ et $[\alpha]_b = -6^\circ$

pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$. K_a est déterminé comme précédemment à l'aide de la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$. On trouve :

$$K_a = 0,8 \cdot 10^{-9}.$$

Pour la fonction basique, on peut calculer $[\alpha]$ par la formule que j'ai déjà employée pour la nicotine :

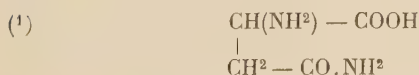
$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_c}{1 + \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{1}{h}} + \frac{[\alpha]_r}{1 + K_b \frac{h}{K_w}}$$

où $[\alpha]_c = + 33,50$ et $[\alpha]_r = - 60$, toujours pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ et $K_b = 1,2 \cdot 10^{-12}$.

La courbe théorique (figurée en trait plein. *fig. 8*) déterminée à l'aide de ces relations coïncide d'une manière tout à fait satisfaisante avec la courbe expérimentale. Il n'est donc pas douteux que l'on peut expliquer les variations du pouvoir rotatoire et l'anomalie de dispersion que présente le corps ampholyte considéré par la superposition deux à deux des activités optiques de trois constituants, molécule neutre, anion et cation, dont les proportions relatives varient avec la concentration de la solution en ions hydrogène.

Le point de vue précédent est d'ailleurs parfaitement confirmé pour les solutions d'asparagine par la considération du diagramme rectiligne de Darmon. J'ai tracé, en effet, pour les longueurs d'onde $\lambda = 5780$, $\lambda = 5461$ et $\lambda = 4358$ prises deux à deux, les droites de ce diagramme relatives aux deux séries de solutions (fonction acide, fonction basique). Dans les deux cas, ces droites sont concourantes, ce qui indique, pour chacune des fonctions, la présence dans la solution de deux corps optiquement actifs et de deux seulement.

La formule développée de l'asparagine ⁽¹⁾ met en évidence



une fonction acide et deux fonctions basiques. Dans l'étude expérimentale qui précède, ni les mesures électrométriques, ni les mesures polarimétriques n'ont manifesté la deuxième fonction basique.

4. Hydrolyse des sels d'asparagine. — J'ai indiqué précédemment que le chlorure et l'acétate d'asparagine étaient fortement hydrolysés. L'étude du pouvoir rotatoire va nous permettre de déterminer la constante γ d'hydrolyse de ces sels sans qu'il soit nécessaire de mesurer la concentration en ions hydrogène de leurs solutions. On sait que cette constante d'hydrolyse est définie par la relation (1) :

$$(1) \quad \gamma = \frac{h}{c}$$

où h est la concentration en ions hydrogène de la solution de sel considéré pour la concentration c . Soit, sur la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$, au cours de la neutralisation de l'asparagine par l'acide chlorhydrique, le point correspondant à la solution qui renferme une molécule d'acide pour une molécule de base ; soit c , la concentration moléculaire totale de l'acétate d'asparagine dans cette solution. En raison de l'hydrolyse de l'acétate la solution renferme, en même temps qu'une certaine proportion de cations x , une quantité d'asparagine libre non dissociée égale à $1 - x$. Le degré d'hydrolyse de la solution est défini par les relations suivantes :

$$(2) \quad \frac{x \cdot oh}{1 - x} = K_b \text{ (dissociation de la base).}$$

$$(3) \quad h \cdot oh = k_w \text{ (dissociation de l'eau).}$$

Il est bien entendu que l'acide résultant de l'hydrolyse étant un acide fort est complètement dissocié.

Appelons r le rapport $\frac{oh}{1 - x}$ des concentrations de l'ion

libéré et de l'asparagine non dissociée ; l'équation (2) devient :

$$r = \frac{K_b}{oh}$$

et en tenant compte de (3) :

$$r = \frac{K_b h}{K_w}.$$

D'où, pour le coefficient d'hydrolyse :

$$(4) \quad \gamma = \frac{h}{c} = \frac{r K_w}{c K_b}.$$

Or il est facile de déduire r du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ de la solution considérée et des pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_r$ et $[\alpha]_c$ de la molécule neutre et du cation. Nous avons vu, en effet que l'on a

$$[\alpha] = x [\alpha]_c + (1 - x) [\alpha]_r.$$

$$\text{D'où :} \quad r = \frac{x}{1 - x} = \frac{[\alpha] - [\alpha]_r}{[\alpha]_c - [\alpha]}.$$

Pour la solution de chlorure d'asparagine que nous avons considérée, la concentration moléculaire c du sel est égale à 0,11 et le pouvoir rotatoire spécifique est égal à $+23^{\circ}37$; on a d'autre part (en faisant le calcul pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$, par

$$\text{exemple :} \quad r = \frac{23,37 + 6}{33,50 - 23,37} = 2,89.$$

D'où, en remplaçant les lettres par leurs valeurs dans la for-

$$\text{mule (4) :} \quad \gamma = \frac{2,89 \times 10^{-11}}{0,11 \times 1,3 \times 10^{-12}} = 0,2.$$

Un calcul analogue peut s'appliquer à l'acétate d'asparagine.

Ce procédé de détermination du coefficient d'hydrolyse peut être étendu à un grand nombre de bases et d'acides actifs. Il a l'avantage d'être très rapide et il me paraît donner la valeur

de γ avec une précision supérieure à celle que l'on peut attendre de l'application des formules indiquées par Bjerrum ⁽¹⁾, ces formules comportant en effet quelques approximations.

Nous pensons avoir montré que le pouvoir rotatoire des corps actifs électrolytiquement dissociables est sous la dépendance de la concentration en ions hydrogène; nous avons étudié trois corps seulement, deux alcaloïdes (nicotine et quinine) qui présentaient des fonctions basiques, et un acide aminé, l'asparagine qui présente à la fois une fonction basique et une fonction acide, mais il est à présumer que cette relation entre le pH et le pouvoir rotatoire est tout à fait générale. On a d'ailleurs signalé son existence pour bon nombre d'autres corps et différents auteurs ⁽²⁾ ont montré que le pouvoir rotatoire de la pilocarpine, de l'acide aspartique et même de la gélatine varie aussi régulièrement avec le pH. On peut très probablement attribuer à la même cause les variations ou les anomalies du pouvoir rotatoire d'un grand nombre d'autres alcaloïdes (du groupe de la quinine, par exemple) et d'un grand nombre d'acides aminés (leucine, tyrosine, alanine, etc).

Il résulte de l'extrême sensibilité du pouvoir rotatoire vis-à-vis de la variation du pH qu'il est absolument nécessaire lorsqu'on indique le pouvoir rotatoire d'un corps électrolytiquement dissociable, en solution, de préciser quelle est la concentration en ions hydrogène pour la solution considérée; cette indication est dans la plupart des cas aussi fondamentale au point de vue du pouvoir rotatoire que l'indication de température.

(¹) N. BJERRUM, Die acidimetrische und alkalimetrische Titration. *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Stuttgart 1914.

(²) M. F. VLÈS et E. VELLINGER, *loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE

POUVOIR ROTATOIRE DE L'ASPARAGINE ET EFFET DE SEL.

On a signalé depuis longtemps l'influence des sels sur le pouvoir rotatoire de différents corps actifs en solution aqueuse. M. de Mallemann ⁽¹⁾ a fait une étude détaillée de l'action des sels neutres sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et de l'acide malique. M. E. Darmois ⁽²⁾ a montré que cet « effet de sel » se conservait pour tous les composés complexes de ces deux acides et en particulier pour l'acide molybdomalique, 2MoO^3 , $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5$.

L'un des corps que j'ai étudiés précédemment, l'asparagine présente également une variation notable du pouvoir rotatoire lorsqu'on introduit des sels dans sa solution aqueuse ; si la quantité de sel ajoutée est suffisante, on peut observer, comme dans le cas de l'addition d'un acide, des pouvoirs rotatoires positifs ; pour certaines proportions de sel, il y a dispersion rotatoire anormale. J'ai pensé que, dans ce cas encore, la variation du pouvoir rotatoire était peut-être liée à la dissociation de la molécule active et que l'anomalie de dispersion pouvait être due, pour ces solutions salines comme pour les solutions acides ou basiques, à l'existence dans la solution des mêmes constituants actifs, molécule non dissociée d'une part, anion ou cation, d'autre part.

(1) R. DE MALLEMANN, Pouvoir rotatoire et dispersion anormale des acides tartrique et malique, *Journal de Physique*, VI^e série, t. 4, 1923, p. 18.

(2) E. DARMOIS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 182, 1926, p. 1211.

Dans les mesures dont l'exposé va suivre la considération des courbes de dispersion et des diagrammes rectilignes de Darmon aient donc une importance fondamentale, puisqu'elle permet, ainsi que je l'ai déjà rappelé, de préciser le nombre de constituants actifs présents dans la solution et de les identifier.

Parallèlement à l'étude du pouvoir rotatoire et de la dispersion rotatoire des solutions salines d'asparagine, j'ai fait aussi leur étude électrométrique en mesurant la force électromotrice de la pile à hydrogène constituée avec chacune d'entre elles. J'ai indiqué en effet plus haut (pp. 28 et 44) que, si la considération de la concentration en ion H^+ permet l'interprétation des faits observés en ce qui concerne le pouvoir rotatoire, on peut en retour, par l'intermédiaire du pouvoir rotatoire, atteindre et déterminer aisément certaines constantes caractéristiques des corps considérés au point de vue de leurs propriétés électrolytiques (constantes de dissociation des fonctions acides ou basiques, constantes d'hydrolyse). Les solutions salines que nous considérerons maintenant constituent un milieu thermodynamique tout différent de l'eau, pour lequel les lois classiques qui régissent les solutions diluées ne sont plus applicables, du moins sous leur forme habituelle. Il est permis d'espérer que l'étude du pouvoir rotatoire pourra donner certaines indications sur l'état de dissociation des molécules actives et, en conséquence, sur la nature des actions électriques qui s'exercent dans la solution.

J'ai étudié tout d'abord la dispersion rotatoire de l'asparagine en présence de différents sels dans le spectre visible (chap. VI) ; je donne ensuite (chap. VII) le résultat de mesures faites dans l'ultra-violet ; enfin dans un dernier chapitre, je cherche à interpréter les phénomènes observés.

CHAPITRE VI

Pouvoir rotatoire dans le spectre visible de l'asparagine en présence de sels.

1. — La force électromotrice des piles de concentration contenant des solutions d'électrolytes forts ne peut pas être exprimée par la formule de Nernst sous sa forme habituelle. Il n'y a pas accord entre les valeurs fournies par l'expérience et celles que l'on peut calculer à partir du degré d'ionisation ordinaire et en prenant pour les concentrations des ions les nombres fournis par les mesures de conductibilité. G. N. Lewis ⁽¹⁾ a proposé de conserver la formule logarithmique pour représenter les résultats de l'expérience, mais en supposant que les masses actives des ions sont différentes de leurs concentrations et en considérant à la place de ces dernières ce qu'il a appelé les concentrations effectives ou « activités » des ions. Au lieu de la formule

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_1}{c_2},$$

où c_1 et c_2 sont, dans les solutions 1 et 2, les concentrations de l'ion par rapport auquel la pile est réversible et où n est sa valence, on a :

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2},$$

a_1 et a_2 étant les activités de l'ion pour les deux solutions considérées. L'activité est ainsi définie à partir de l'énergie

(1) G. N. LEWIS, *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 61, 1907, p. 129.

libre de la réaction et comme une quantité proportionnelle à la pression osmotique de l'espèce d'ion considérée. C'est aussi la concentration effective de l'ion au point de vue de la loi d'action de masse. On a, au moins en solution étendue, $a < c$ et l'on définit le coefficient d'activité f_a par la relation $f_a = \frac{a}{c}$, ce coefficient ayant pour limite l'unité pour une solution infiniment diluée.

Une mesure de force électromotrice ne donne que le rapport des activités d'un ion pour deux concentrations différentes. Dans l'exposé qui va suivre, je me bornerai à indiquer la force électromotrice e de la pile à hydrogène constituée avec chacune des solutions étudiées : e nous donne la mesure en valeur relative de l'activité de l'ion H^+ et permet tout aussi bien la comparaison des solutions entre elles.

2. — Mes mesures ont porté plus particulièrement sur l'asparagine en présence de sels neutres ; cependant, j'ai fait aussi un petit nombre de déterminations sur des solutions renfermant des sels d'acides faibles (acétates, borates). J'ai fait les mesures pour un grand nombre de solutions, en ajoutant chaque fois de petites quantités de sels, de manière à procéder de proche en proche et à observer tous les intermédiaires entre les solutions peu concentrées et les solutions très riches en sel. Pour quelques sels, j'ai prolongé l'étude jusqu'à la solution saturée.

Comme l'asparagine présente déjà un pouvoir rotatoire variable avec le pH et que son état de dissociation n'est pas le même suivant le point que l'on considère sur la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ (voir chap. V, fig. 8), on pouvait supposer que l'effet de l'addition des sels était différent suivant la solution d'asparagine qui servait de point de départ. J'ai donc étudié trois séries de solutions, choisies en trois points différents de la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$. Ces trois séries correspondaient respectivement :

1° A l'asparagine mise en solution dans l'eau pure (asparagine voisine de son point isoélectrique qui est égal à 5,60);

2° A l'asparagine en milieu très acide (pH voisin de 0,20), c'est-à-dire dissociée à l'état de cations ;

3° A l'asparagine en solution fortement basique, c'est-à-dire complètement dissociée à l'état d'anions.

Les tableaux suivants résument les mesures relatives au chlorure de potassium, au chlorure de sodium, à l'acétate et au borate de sodium. La concentration de l'asparagine (hydratée) est égale à 2 g. pour 100 cm³ de solution. J'ai, dans tous les cas, employé des sels très purs et soigneusement desséchés et j'ai introduit dans les solutions des poids de sels correspondant, dans les différentes séries, à un même nombre n de molécules du sel pour une molécule d'asparagine, de manière à rendre les mesures relatives à des sels différents facilement comparables entre elles. Je préciserai ici les concentrations moléculaires qui correspondent aux solutions considérées dans les tableaux suivants : la concentration c en asparagine étant égale à 2, la solution renferme 0 mol. 13 par litre (la masse moléculaire de l'asparagine hydratée étant égale à 150); les solutions les plus concentrées en sel envisagées dans le tableau IV (NaCl, pH initial = 9,55, $n = 25$) contiennent donc $0,13 \times 25 = 3,25$ mol. de sel par litre.

Les pouvoirs rotatoires qui figurent dans les tableaux ci-dessous sont les pouvoirs rotatoires rapportés à l'asparagine hydratée, calculés par la formule $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{7,5 \times 2} = \frac{20 \alpha}{3}$. Ils sont donnés seulement pour les trois radiations fondamentales de l'arc au mercure. J'indique, pour chaque série de mesures, le pH initial de la solution qui a servi de point de départ et les forces électromotrices e , exprimées en volts, des piles à hydrogène constituées avec les solutions salines successives.

TABLEAU III

KCl ($t = 18$ degrés centigrades).

pH initial	Nombres de molécules de sel pour 1 molécule d'asparagine n	e en volts	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
			$\lambda = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$
0,20	0	0,263	+ 29,3	+ 33,3	+ 58,3
	0,5	0,263	+ 29,1	+ 33,4	+ 58,1
	1	0,257	+ 29,0	+ 33,1	+ 58,3
	2	0,257	+ 29,4	+ 33,4	+ 58,6
	5	0,256	+ 29,6	+ 33,4	+ 58,1
	10	0,255	+ 29,3	+ 33,2	+ 58,1
1,87	0	0,359	+ 17,9	+ 20,3	+ 35,7
	0,5	0,359	+ 18,2	+ 20,6	+ 36,3
	1	0,360	+ 18,0	+ 20,5	+ 36,3
	2	0,360	+ 18,8	+ 21,4	+ 38,2
	5	0,360	+ 20,6	+ 23,2	+ 41,3
	10	0,359	+ 22,1	+ 24,9	+ 42,9
	20	0,357	+ 23,3	+ 26,7	+ 46,3
4,50	0	0,507	— 5,4	— 6	— 9,1
	0,5	0,509	— 3,9	— 4,45	— 6,4
	1	0,510	— 2,9	— 3,3	— 4,4
	2	0,512	— 1,9	— 2,2	— 2,8
	5	0,514	+ 1,3	+ 1,7	+ 4
	10	0,518	+ 4,8	+ 5,5	+ 10,3
9,54	0	0,801	— 8,5	— 9,6	— 15,6
	0,5	0,801	— 8,25	— 9,2	— 14,2
	1	0,801	— 8	— 9	— 14
	2	0,802	— 6,9	— 7,85	— 11,85
	5	0,802	— 6,65	— 6,3	— 9,45
	10	0,803	— 3,85	— 4,1	— 6,1

TABLEAU IV

NaCl ($t = 18$ degrés centigrades).

pH initial	n	e en volts	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
			$\lambda = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$
0,15	0	0,253	+ 29,6	+ 33,6	+ 59,4
	10	0,256	+ 29,4	+ 33,5	+ 59,3
	20	0,257	+ 29,3	+ 33,3	+ 59,3
4,30	0	0,501	— 5,4	— 5,9	— 9,0
	0,5	0,498	— 4,5	— 5,0	— 7,2
	1	0,497	— 3,7	— 4,0	— 5,7
	2	0,496	— 1,8	— 2,3	— 3,0
	5	0,493	+ 1,1	+ 1,2	+ 3,0
	10	0,488	+ 4,2	+ 4,8	+ 8,8
	20	0,480	+ 8,7	+ 9,9	+ 17,6
9,55	0	0,805	— 8,6	— 9,7	— 15,7
	0,5	0,802	— 8,3	— 9,5	— 15,3
	1	0,801	— 8,0	— 9,1	— 14,5
	2	0,801	— 7,6	— 8,6	— 14,2
	5	0,799	— 5,7	— 6,3	— 10
	10	0,798	— 3,7	— 4,1	— 6,5
	15	0,797	— 1,6	— 1,9	— 2,7
	20	0,797	0	— 0,1	+ 0,2
	25	0,796	+ 0,9	+ 1,0	+ 2,3

TABLEAU V

Acétate de sodium ($t = 18$ degrés centigrades)

pH initial	n	e en volts	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
			$\lambda = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$
4,50	0	0,513	— 5,3	— 6,1	— 9,3
	0,5	0,606	— 5,3	— 5,9	— 8,9
	1	0,615	— 4,7	— 5,1	— 7,5
	2	0,632	— 3,6	— 4	— 5,9
	5	0,649	— 1,3	— 1,5	— 1,8
	10	0,679	— 1	— 1,3	— 2,8
9,60	0	0,805	— 8,7	— 9,8	— 15,8
	0,5	0,804	— 8,5	— 9,6	— 15,5
	1	0,805	— 8,2	— 9,3	— 15
	2	0,805	— 8,1	— 9	— 14,5
	5	0,806	— 6,6	— 7,4	— 12
	10	0,806	— 5,3	— 5,9	— 9,5

TABLEAU VI

Borate de sodium ($t = 18$ degrés centigrades).

pH initial	n	e en volts	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
			$\lambda = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$
0,25	0	0,268	+ 29,3	+ 33,3	+ 58,1
	0,5	0,271	+ 28,5	+ 32,5	+ 57,3
	1	0,274	+ 27,8	+ 32	+ 56,7
	2	0,292	+ 25,8	+ 29,5	+ 51,6
4,32	0	0,500	— 5,3	— 6	— 9
	0,5	0,765	— 6,2	— 6,9	— 10,3
	1	0,768	— 5,8	— 6,4	— 10

3. — Les faits principaux qui se dégagent des mesures précédentes sont les suivants :

I. *Sels neutres.* — a) Tout d'abord en ce qui concerne l'activité, on constate que, dans le cas des sels neutres, l'activité des ions hydrogène reste très sensiblement constante lorsque la concentration en sel augmente. La figure 9 donne la courbe $[\alpha] = f(e)$ qui correspond aux mesures faites pour les solu-

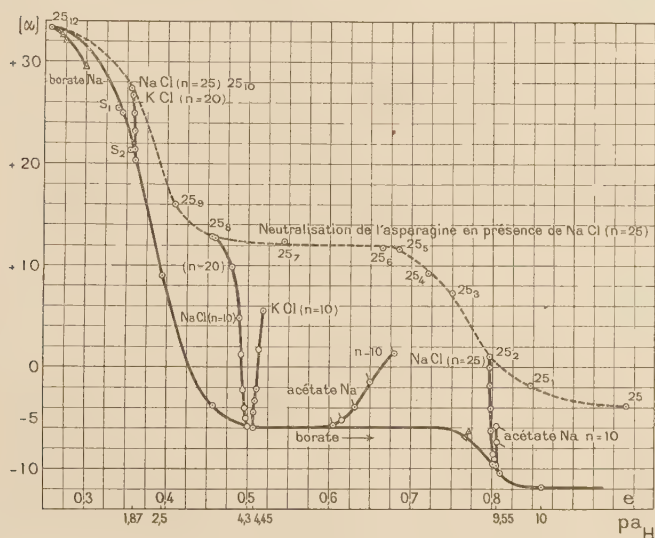


Fig. 9.

tions acides ou basiques d'asparagine ; au lieu des pH nous avons porté en abscisses la force électromotrice e de la pile à hydrogène. Cette courbe présente naturellement la même forme que la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ que nous avons donnée dans la première partie de ce travail (voir p. 41). J'ai porté sur le même diagramme les points représentatifs $[\alpha]$, e , des solutions salines considérées dans les tableaux précédents.

On voit que, en particulier pour les solutions aqueuses d'asparagine sans addition d'acide ou de base, les points

correspondant à des concentrations croissantes de sel se disposent très sensiblement sur une parallèle à l'axe des $[\alpha]$. Pour cette série, ainsi que pour la série de pH initial égal à 1,87, la force électromotrice e reste constante à 1/300 près; pour la série dont le pH initial est 9,54, la valeur de e est remarquablement constante.

Le cas des solutions considérées ici est donc tout différent de celui d'autres électrolytes faibles qui ont été étudiés par d'autres auteurs. On sait en effet que pour les acides faibles tels que l'acide borique ⁽¹⁾, l'acide molybdomalique ⁽¹⁾ l'activité totale des ions H^+ varie beaucoup lorsqu'on introduit des sels neutres dans la solution. Ces acides se comportent en solution saline comme s'ils étaient plus forts. Mac Bain et Kam ⁽²⁾ on fait l'étude du potentiel de l'électrode à hydrogène plongeant dans une solution d'acide acétique à laquelle on ajoute un sel neutre tel que NaCl et les forces électromotrices qu'ils ont trouvées correspondent dans ce cas encore, à une concentration en ions H^+ supérieure à celle qui est relative à la solution aqueuse d'acide.

Ainsi qu'il résulte des indications précédentes, on n'observe rien de pareil pour les solutions d'asparagine. Si l'on trace la courbe de neutralisation d'une solution d'asparagine contenant une certaine quantité de NaCl, on constate qu'elle se superpose à la courbe de neutralisation de l'asparagine en solution aqueuse.

b) Au point de vue du pouvoir rotatoire, il est à remarquer tout d'abord que le pouvoir rotatoire change de signe si l'on ajoute à la solution neutre ou basique une quantité de sel suffisante. Pour certaines concentrations en sel la dispersion rotatoire est anormale. Par exemple, on doit observer une anomalie de dispersion pour les solutions de pH initial égal à 4,50 qui renferment une quantité de KCl comprise entre $n = 2$ et $n = 5$ (tableau III). Comme nous le verrons

⁽¹⁾ E. DARMOIS, *C. R. Ac. Sc.*, t. 182, 1926, p. 1211.

⁽²⁾ MAC BAIN et KAM, *Transac. Chem. Soc.*, t. 115, 1919, p. 1332.

bientôt, cette anomalie n'est pas indépendante de celle que nous avons observée pour les solutions acides d'asparagine.

En second lieu, je signalerai comme tout à fait fondamental le fait que pour les solutions de pH initial égal à 0,20, c'est-à-dire pour les solutions qui présentent déjà, avant l'introduction du sel neutre, le pouvoir rotatoire spécifique positif maximum correspondant à la dissociation complète à l'état de cations, il n'y a aucune variation du pouvoir rotatoire, quelle que soit la quantité de sel ajoutée.

II. *Sels d'acides faibles*. — Les phénomènes observés sont différents si l'on ajoute à la solution aqueuse d'asparagine un sel d'acide faible (acétate ou borate de potassium). En même temps que le pouvoir rotatoire, l'activité des ions H^+ varie. Ces sels sont en effet hydrolysés avec formation de l'acide faible correspondant et de soude; leur introduction dans la solution doit donc avoir pour effet de déplacer l'état d'équilibre vers la zone des pH élevés, c'est-à-dire d'augmenter progressivement la valeur de la force électromotrice e . C'est bien ce que l'on constate.

Dans le cas de l'acétate par exemple, la force électromotrice augmente notablement (0 v. 513 à 0 v. 606) quand on ajoute à la solution une demi-molécule de sel pour une d'asparagine et le point représentatif se déplace d'abord sur la courbe $[\alpha] = f(e)$, la variation du pouvoir rotatoire étant très faible pour cette petite addition de sel. Le point représentatif s'éloigne ensuite de la courbe, le pouvoir rotatoire diminuant en valeur absolue. Dans cette région de pH (pH = 4,50) l'effet de ce sel d'acide faible est en quelque sorte intermédiaire entre l'effet du sel neutre et celui d'une base forte. Pour des pH initiaux supérieurs à 5, l'addition d'acétate, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, n'entraîne plus de variation de e et l'action du sel est tout à fait comparable à celle d'un sel neutre (pH initial = 9,60 par ex.).

Dans le cas du borate, sel d'un acide très faible, et pour les solutions de pH initial égal à 4,50, le point représentatif

se déplace rapidement ($n = \frac{1}{2}$ et $n = 1$) le long du palier que présente la courbe $[\alpha] = f(e)$. Pour les solutions d'asparagine les plus acides (pH initial = 0,20) la force électromotrice mesurée devient, comme dans le cas de l'acétate, plus grande en même temps que le pouvoir rotatoire diminue ; le point représentatif se déplace vers la région des pH plus élevés et sensiblement le long de la courbe. Les mesures, dans cette série, ont été peu nombreuses ; si l'on ajoute un peu plus de sel à la solution pour laquelle $n = 2$, l'acide borique mis en liberté par l'acide fort est précipité.

4. — J'ai tracé, pour deux quelconques des radiations pour lesquelles le pouvoir rotatoire a été déterminé, les droites de Darmois relatives à toutes les solutions salines précédentes. Si l'on considère par exemple, les droites correspondant, pour $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5461 \text{ \AA}$, aux solutions de pH initiaux égaux à 4,20 et à 1,87 (tableaux III, IV, V et VI), on obtient le diagramme représenté sur la *figure 10*. On voit que ces droites constituent un faisceau convergent et, par suite, que les solutions envisagées renferment toutes les mêmes constituants actifs, au nombre de deux.

Si d'autre part, nous traçons les droites D_c et D_i se rapportant respectivement aux courbes de dispersion de l'asparagine fortement acide dissociée à l'état de cations et de l'asparagine isoélectrique, ainsi que les droites d_1 , d_2 et d_3 correspondant à trois quelconques des mélanges acides intermédiaires précédemment étudiés, on constate que le point de convergence G qui caractérise le faisceau de ces cinq droites (voir plus haut, p. 43) coïncide avec le point de convergence du faisceau relatif aux solutions salines. Autrement dit, l'ensemble des droites correspondant aux solutions salines et aux solutions acides d'asparagine, pour les concentrations que nous avons précisées, constituent un seul et même faisceau de Darmois.

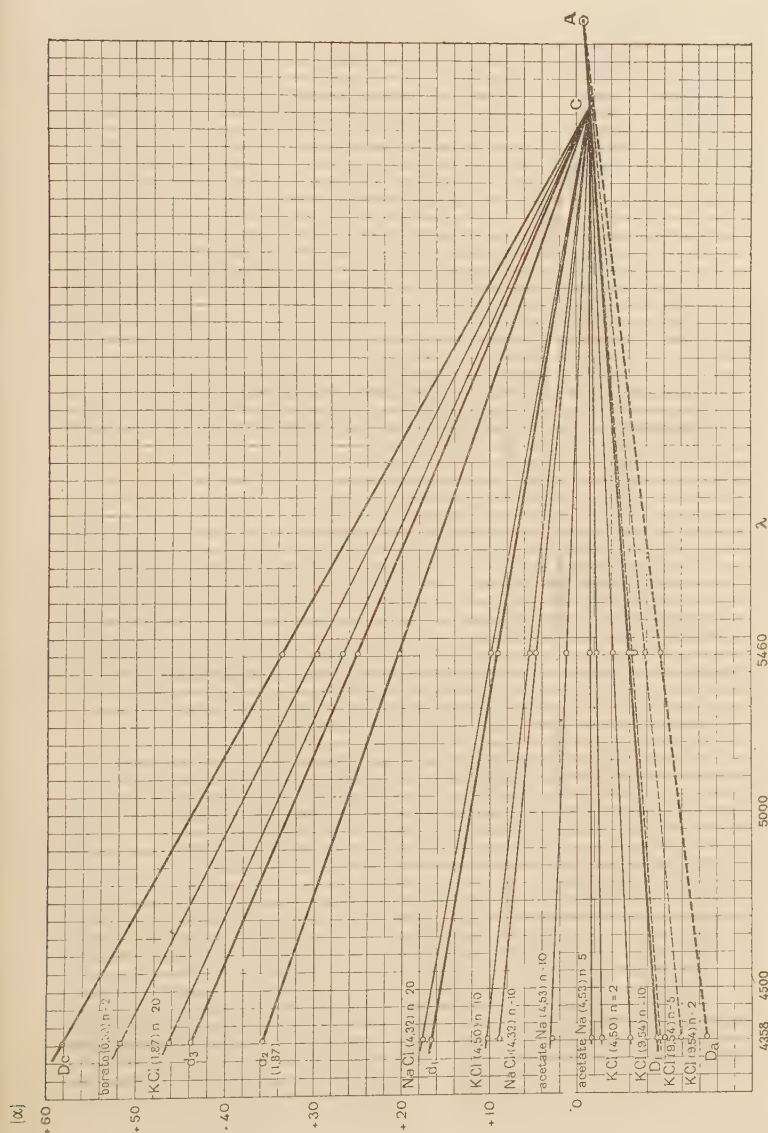


Fig. 10.

Il paraît dès lors naturel de conclure que les constituants actifs de toutes ces solutions sont les mêmes, c'est-à-dire que les solutions salines renferment, comme les solutions acides, un résidu de molécules d'asparagine non dissociées, à pouvoir rotatoire spécifique négatif égal à -6° d'une part, et des cations à pouvoir rotatoire spécifique positif égal à $+33^\circ 50$, d'autre part.

Je donnerai ici pour quelques-unes des solutions étudiées, les rapports caractéristiques de la convergence des droites que nous venons d'envisager. On sait que, si pour deux quelconques des courbes de dispersion du faisceau, $[\alpha]_{\lambda_1}$, $[\alpha]_{\lambda_2}$, $[\alpha]_{2\lambda_1}$, $[\alpha]_{2\lambda_2}$ désignent les pouvoirs rotatoires spécifiques correspondant pour ces solutions 1 et 2 aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , on a :

$$\frac{[\alpha]_{\lambda_1} - [\alpha]_{2\lambda_1}}{[\alpha]_{\lambda_2} - [\alpha]_{2\lambda_2}} = \text{Cte} = k.$$

J'ai calculé quelques-uns de ces rapports en prenant comme courbe de comparaison la courbe de dispersion relative à l'asparagine acide (correspondant à la droite D_c), à laquelle je rapportais toutes les autres. Voici les résultats obtenus :

TABLEAU VII

$$\lambda_1 = 4358 \text{ \AA}, \lambda_2 = 5461 \text{ \AA}.$$

	pH initial	n	k
Asparagine dans l'eau . .	4,50	0	1,712
Eau + HCl.	2,57	0	1,716
	1,87	0	1,738
	1,65	0	1,734
+ KCl	4,50	2	1,721
		5	1,718
		10	1,726
+ NaCl	4,30	2	1,721
		5	1,722
+ $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{Na}$	4,50	5	1,724
		10	1,733
+ $\text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^3$	4,32	1	1,717

On voit que k reste très sensiblement constant.

Si l'on considère de même les droites relatives à l'asparagine isoélectrique, D_i , et à l'asparagine en présence de soude, D_a , (pH = 10, asparagine complètement dissociée à l'état d'anions), on constate qu'elles forment avec les droites qui se rapportent aux solutions basiques intermédiaires un second faisceau de Darbois. Ce second faisceau comprend toutes les solutions renfermant à la fois des molécules non dissociées et des anions; mais le point de convergence A de ce second faisceau, dans un diagramme réalisé à petite échelle, paraît confondu avec le point C caractéristique des solutions acides, car les molécules neutres et les anions possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques négatifs voisins pour une même radiation et des coefficients de dispersion très peu différents.

En effet, les coefficients de dispersion $i = \frac{[\alpha]_i}{[\alpha]_j}$ et $v = \frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_j}$ des trois solutions types que nous avons envisagées, pour $\lambda_i = 4\,358 \text{ \AA}$, $\lambda_v = 5\,461 \text{ \AA}$, $\lambda_j = 5\,780 \text{ \AA}$, sont respectivement :

pour la solution qui ne renferme que des anions :

$$i = 1,871 \quad v = 1,115 \quad ([\alpha]_j = -8^{\circ}6)$$

pour les molécules neutres d'asparagine :

$$i = 1,670 \quad v = 1,097 \quad ([\alpha]_j = -6^{\circ})$$

pour les cations :

$$i = 1,988 \quad v = 1,137 \quad ([\alpha]_j = +29^{\circ}6).$$

Si l'on forme les rapports k pour les solutions salines dont le pH initial est égal à 9,64, on constate (voir aussi *fig. 10*) que, pour les plus faibles concentrations en sel, les droites correspondantes paraissent se ranger dans le faisceau asparagine isoélectrique — anion; puis, pour les concentrations

plus élevées, ces droites se rattachent au premier faisceau des solutions acides. Cependant les valeurs de k sont dans les deux cas trop peu différentes pour que l'on puisse en tirer une conclusion certaine. Les deux faisceaux solutions acides — solutions salines et solutions basiques — solutions salines sont pratiquement confondus. Dans tout ce qui va suivre, nous négligerons généralement le second, pour la commodité de l'exposé et nous ne considérerons que le faisceau relatif à l'ensemble solutions acides — solutions salines — solution isoélectrique.

5. Neutralisation de l'asparagine en présence d'une quantité constante de sel neutre. — La *figure 9* indique comment varie en fonction de l'activité de l'ion H^+ le pouvoir rotatoire spécifique d'une solution d'asparagine contenant du chlorure de sodium ($n = 25$) à laquelle on ajoutait progressivement un acide ou une base. La courbe obtenue ($25_1, 25_2, 25_3$, etc.) a une forme semblable à celle de la courbe $[\alpha] = f(e)$ que j'avais tout d'abord représentée sur la *figure 9* et qui est relative à l'asparagine seule; elle présente un palier dans la région du point isoélectrique et, pour une addition d'acide suffisante, elle rejoint la courbe $[\alpha] = f(e)$, l'activité et le pouvoir rotatoire étant les mêmes ainsi que nous l'avons vu précédemment en l'absence ou en la présence de sel neutre pour $pH = 0,10$. On peut également rejoindre la courbe $[\alpha] = f(e)$ par addition d'acide à une solution saline d'asparagine dont le point représentatif se trouve initialement dans la zone des pH élevés (solutions s_1 et s_2). La solution s_2 (*figure 9*) qui a le même pouvoir rotatoire pour le vert qu'une solution renfermant seulement de l'acide ($pH = 1,87$) a aussi les mêmes coefficients de dispersion. Il en est de même pour une solution quelconque prise sur la courbe $[\alpha] = f(e)$, ($n = 25$): la solution acide qui a le même pouvoir rotatoire pour le vert, présente aussi la même dispersion. Autrement dit, quelle que soit la manière dont on a obtenu une certaine

valeur du pouvoir rotatoire, que ce soit par addition d'acide seulement, ou par addition de sel, ou même enfin par addition de base suivie d'addition de sel neutre puis d'acide, les courbes de dispersion rotatoire rentrent toutes dans l'ensemble de Darmois que nous avons envisagé précédemment.

6. Conclusion. — Il semble donc que l'on puisse conclure de l'ensemble des mesures que je viens d'exposer, que l'introduction de sel neutre dans la solution aqueuse d'asparagine s'accompagne de l'apparition progressive d'un plus grand nombre de cations. Tout se passe comme si la présence du sel neutre avait pour effet de modifier l'état de dissociation de la molécule d'asparagine.

7. Action comparée des différents sels neutres. — Les tableaux qui précèdent indiquent les résultats des mesures relatives à des sels uni-univalents (NaCl , KCl). J'ai fait aussi des déterminations pour des sels neutres renfermant un ion bivalent, en particulier pour les chlorures de calcium et de baryum et les sulfates neutres de potassium et de sodium. J'ai comparé également les pouvoirs rotatoires des solutions d'asparagine contenant des quantités équimoléculaires de chlorure de lithium, de potassium et de sodium d'une part, de fluorure, de bromure et d'iodure de potassium d'autre part, afin de voir comment varie l'action sur le pouvoir rotatoire suivant l'ion que l'on considère dans la classe des halogènes ou dans la classe des métaux alcalins.

Les résultats de ces mesures sont les suivants :

TABLEAU VIII
 SO^4K^2 , BaCl^2 .

	pH initial	n	Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]$ en degrés		
			$\lambda = 5780 \text{ \AA}$	$\lambda = 5461 \text{ \AA}$	$\lambda = 4358 \text{ \AA}$
SO^4K^2	4,50	1	- 1,8	- 1,8	- 1,8
		2	+ 2,5	- 3,2	+ 7,3
		3	+ 4,2	+ 5	+ 9,7
		4,5	- 5	+ 5,8	+ 11,3
		≈ 5 (saturée)	+ 5,9	- 6,8	+ 12
BaCl^2	4,50	2	+ 4,5	- 5,2	- 10,6
		4	+ 10,5	+ 11,8	- 21,1
		5	+ 12	+ 13,8	- 25,3
		13,8	+ 16,2	+ 18,9	- 33,9
		(saturée)			

TABLEAU IX

Nature du sel	pH initial	n	$[\alpha]_{5461}$
LiCl	4,50	7,5	+ 2,2
NaCl		7,5	+ 5,1
KCl		7,5	+ 5,5
CaCl ²	4,50	4	+ 6,5
SrCl ²		4	+ 10
BaCl ²		4	+ 11,8
KF1	4,50	5	+ 3
KCl		5	+ 1,4
KBr		5	+ 1,7

Les courbes représentées sur les *figures 11 et 12* indiquent comment varie le pouvoir rotatoire spécifique de l'asparagine en fonction de la quantité de sel neutre introduite dans la

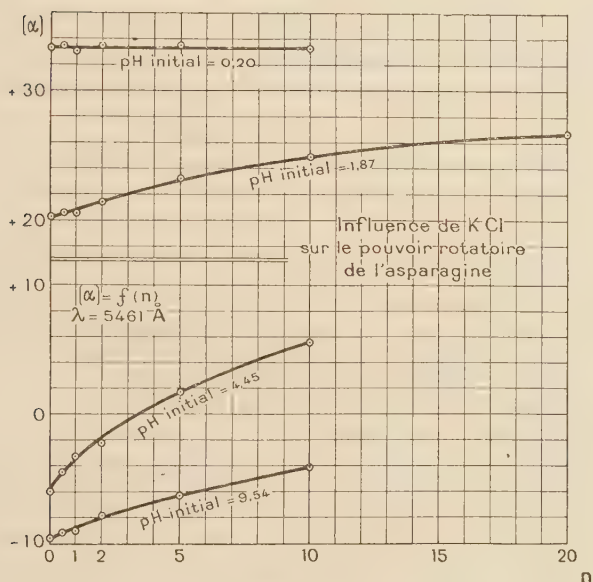


Fig. 11.

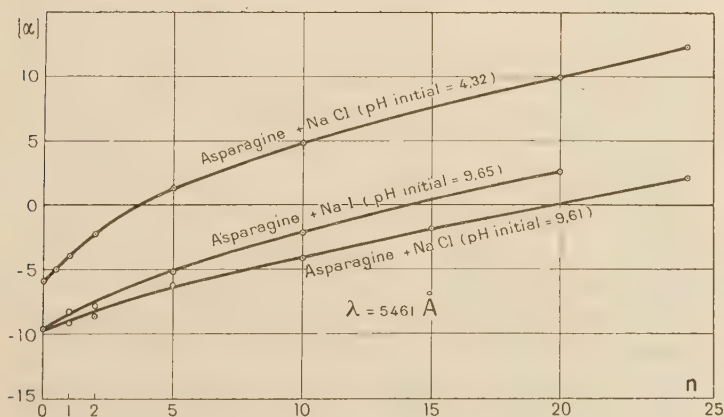


Fig. 12.

solution. On a porté en ordonnées les pouvoirs rotatoires spécifiques et en abscisses les nombres n de molécules de sel ajoutés à une molécule d'asparagine. On peut ainsi comparer facilement, à l'aide de ces graphiques, l'effet de deux sels différents, à concentration moléculaire égale.

Il résulte des mesures précédentes que la variation de pouvoir rotatoire observée pour une même valeur de n est très différente suivant la masse moléculaire du sel considéré. A concentration moléculaire égale, elle est, par exemple, beaucoup plus grande pour le chlorure de baryum que pour le chlorure de calcium. La variation de $[\alpha]$ qui correspond à $n = 0,5$ pour CaCl_2 est supérieure à celle que l'on obtient, avec $n = 1$ pour NaCl . L'effet observé est donc fonction de la valence des ions considérés.

Si l'on compare entre eux les sels ayant un même anion, les chlorures par exemple, on constate qu'ils exercent une action différente sur le pouvoir rotatoire de l'asparagine; l'effet individuel des ions des métaux n'est donc pas le même, si l'on suppose que celui du chlore reste constant quels que soient les autres ions présents dans la solution. L'ordre constaté est celui des poids atomiques croissants, Li, Na, K, pour les métaux alcalins et Ca, Sr, Ba, pour les alcalino-terreux, la variation la plus grande du pouvoir rotatoire vers les valeurs positives étant obtenues pour le potassium d'une part et le baryum d'autre part. La différence pour les chlorures de potassium et de sodium est cependant très petite et tend à s'annuler pour les plus grandes concentrations en sels.

Pour les ions chargés négativement, l'ordre est l'inverse du précédent. Ils se rangent de la manière suivante : brome, chlore, fluor, l'action maxima se présentant pour le fluor qui est des trois l'élément le plus léger. L'iode paraît se classer à part; pour l'iodure de sodium je n'ai pas pu, en liqueur iso-électrique, obtenir des valeurs constantes pour le pouvoir rotatoire et pour le pH; la solution brunit par libération d'une certaine quantité d'iode. En solution basique il y a probablement

formation d'iodate et la masse plus grande des ions correspondants pourrait permettre d'expliquer le fait que la variation du pouvoir rotatoire de l'asparagine en milieu basique est plus grande pour l'iodure de sodium que pour le chlorure du même métal.

J'ai examiné si les solutions dont il est question aux tableaux VIII et IX et celles qui sont représentées sur les cour-

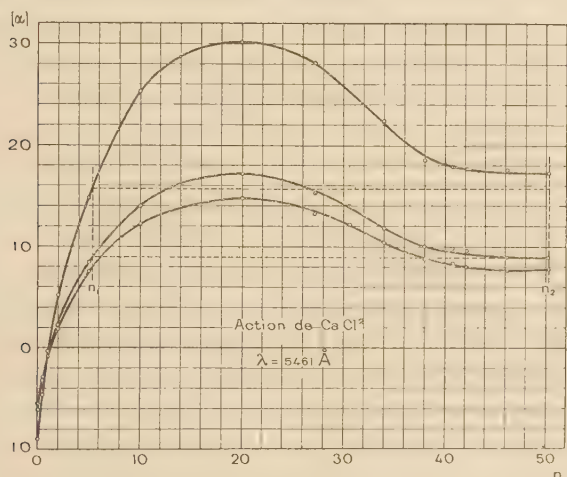


Fig., 13.

bes précédentes (fig. 11 et 12) rentrent dans le faisceau correspondant au diagramme de Darbois de la figure 10. Elles font bien partie de ce même ensemble, sauf peut-être les solutions les plus concentrées en chlorure de calcium.

J'ai représenté à part (figure 13) la courbe $[\alpha] = f(n)$ relative à ce sel ; elle a en effet une forme tout à fait particulière et différente de celle des courbes $[\alpha] = f(n)$ qui se rapportent aux sels uni-univalents (fig. 11 et 12). Alors que la courbe correspondant au chlorure de sodium par exemple, s'élève constamment bien qu'avec une vitesse décroissante lorsque n croît, on observe dans le cas du chlorure de calcium un maximum de

l'effet situé au voisinage de $n = 22$ (environ 35 g. de sel o/o). Les solutions correspondant à la branche ascendante de la courbe font partie du faisceau que nous avons considéré précédemment, mais il semble qu'il n'en est plus de même pour les solutions les plus concentrées en chlorure. Voici par exemple, pour les raies indigo et verte du mercure, les coefficients de dispersion correspondant à deux solutions n_1 et n_2 prises toutes les deux sur la courbe relative au chlorure de calcium, l'une n_1 sur la partie ascendante, l'autre n_2 à l'extrémité de la branche descendante (solution saturée en chlorure), mais ayant le même pouvoir rotatoire égal à 9° pour le vert. On a, pour n_1 , $\frac{[\alpha]_i}{[\alpha]_v} = 1,733$ et pour n_2 , $\frac{[\alpha]_i}{[\alpha]_v} = 1,903$. Pour les

solutions très concentrées en chlorure de calcium, on ne pourrait donc plus considérer qu'il y a seulement dans la solution les deux constituants que nous avons précédemment envisagés et à partir d'une certaine concentration les phénomènes étudiés se compliqueraient davantage à cause de la présence d'un nombre encore plus considérable de centres électrisés.

Je n'ai pas pu déterminer la valeur de pH pour ces solutions extrêmement concentrées en chlorure de calcium ; elles étaient en effet très sirupeuses et, sans doute à cause du mauvais contact qui en résultait entre le liquide et la lame de platine platinée, je n'ai pas obtenu des indications constantes pour la force électromotrice des piles à hydrogène correspondantes.

Je n'ai pas observé de maximum pour la courbe $[\alpha] = f(n)$ relative au chlorure de sodium, bien que j'aie fait les mesures pour la solution saturée en sel. Pour BaCl_2 , la courbe présente aux concentrations étudiées une courbure qui semble annoncer un maximum, mais à cause de la limite imposée par la solubilité du chlorure, nous n'avons pu obtenir ce maximum.

Il semble donc résulter de la considération des diagrammes

de Darmois, en même temps que des mesures de pH, que les solutions d'asparagine en présence de sels renferment les mêmes constituants optiquement actifs que les solutions aqueuses d'acidité variable, à savoir la molécule neutre et les deux ions correspondants. On peut réaliser, d'autre part, un même état de la solution au point de vue du pouvoir rotatoire en ajoutant à la solution aqueuse d'asparagine des quantités différentes de sels différents.

Cependant les mesures précédentes avaient porté sur un petit nombre de radiations seulement et, de plus, bien que l'on ait utilisé des solutions d'asparagine aussi concentrées que possible, les rotations mesurées n'ont jamais dépassé 3° et ont souvent été beaucoup plus petites. Pour quelques-unes des solutions étudiées, l'erreur relative était en conséquence assez importante. Aussi ai-je jugé opportun, pour confirmer le point de vue précédent, d'étendre les mesures à un plus grand nombre de radiations et de déterminer les courbes de dispersion rotatoire de l'asparagine en présence d'acides et en présence de sels pour la région ultra-violette du spectre où les rotations, plus grandes, permettaient une meilleure précision. Je donne les résultats de cette étude dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VII

Dispersion rotatoire de l'asparagine dans l'ultra-violet

J'ai étudié la dispersion rotatoire dans l'ultra-violet de l'asparagine en solution aqueuse, en solution acide, basique et enfin en présence de sels neutres. Ces déterminations ont été faites à l'aide du spectro-polarimètre photographique établi au Laboratoire des Recherches Physiques et dont MM. Cotton et Descamps ont donné le principe ⁽¹⁾. La description détaillée de cet appareil paraîtra sous peu dans la *Revue d'Optique théorique et expérimentale* (Paris).

Les clichés obtenus ont été étudiés à l'aide du microphotomètre enregistreur de MM. Lambert et Chalonge ⁽²⁾. Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.

J'ai prolongé dans l'ultra-violet les courbes de dispersion rotatoire des solutions aqueuses d'asparagine contenant de l'acide chlorhydrique, de la soude caustique, du chlorure de sodium, du chlorure et du sulfate de potassium et enfin du chlorure de calcium. C'est le poids d'asparagine cristallisée (hydratée) mis en solution qui a servi comme précédemment pour calculer les pouvoirs rotatoires spécifiques, au moyen de la formule $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l, c}$.

⁽¹⁾ MM. A. COTTON et R. DESCAMPS. Sur un spectro-polarimètre photographique pour l'ultra-violet. *C. R. Ac. Sc.*, **182**, 1926, p. 22.

⁽²⁾ MM. P. LAMBERT et D. CHALONGE, *C. R. Ac. Sc.*, **180**, 1925, p. 924.

Toutes les solutions qui figurent au tableau X contiennent 2 g. d'asparagine cristallisée dans 100 cm³ de solution (à la température à laquelle on a réalisé l'expérience correspondante). Toutes les expériences ont été effectuées avec une longueur de cuve polarimétrique égale à 55,5 mm. $\pm 0,05$. Les erreurs absolues commises sur $[\alpha]$, indiquées dans le tableau des données numériques, comprennent l'erreur (de l'ordre de 0,09 pour $[\alpha] = 100^\circ$) provenant du calibrage de la cuve polarimétrique. Au cours de chaque expérience, la température était maintenue constante à un dixième de degré près. Les radiations étaient fournies par une lampe à vapeur de mercure.

Voici la composition des solutions étudiées, toutes amenées par addition d'eau à un volume de 200 cm³.

1. 4 g. d'asparagine cristallisée + 25 cm³ HCl 10 N + eau, à 19° ($e = 0$ v. 259, pH = 0,14).
2. 4 g. d'asp. crist. + 25 cm³ HCl 10 N + 19,88 g. KCl + eau, à 19° ($e = 0$ v. 257).
3. 4 g. d'asp. crist. + 1,35 cm³ HCl 10 N + eau, à 19° ($e = 0$ v. 395, pH = 2,51).
4. 4 g. d'asp. crist. + 28,08 g. NaCl + eau, à 22° ($e = 0$ v. 482).
5. 4 g. d'asp. crist. + 21,14 g. SO⁴K² + eau, à 21° ($e = 0$ v. 480).
6. 4 g. d'asp. crist. + 2,5 cm³ NaOH 10 N + 5,90 g. CaCl² + eau, à 22° (*) ($e = 0$ v. 787).
7. 4 g. d'asp. crist. + 0,1 cm³ HCl 10 N + eau, à 19° ($e = 0$ v. 457, pH = 3,57).
8. 4 g. d'asp. crist. + 2,6 cm³ NaOH 10 N + 19,88 g. KCl + eau, à 19° ($e = 0$ v. 813).
9. 4 g. d'asp. crist. + eau, à 22° ($e = 0$ v. 485, pH = 4,05).
10. 4 g. d'asp. crist. + 2,5 cm³ NaOH 10 N + 3,975 g. KCl + eau, à 19° ($e = 0$ v. 790).
11. 4 g. d'asp. crist. + 2,5 cm³ NaOH 10 N + eau, à 19° ($e = 0$ v. 793, pH = 9,35).

Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau suivant :

(¹) Cette solution a été prise dans une série qui a été étudiée précédemment dans le spectre visible. On l'a filtrée afin de la débarrasser de la chaux précipitée.

TABLEAU X

Numéros des courbes de dispersion	α et [α]	Déterminations visuelles avec l'épaisseur de 7,5 dm. en degrés		Déterminations photographiques en degrés									
		$\lambda =$		$\lambda =$									
	degrés	5780	4560,9	4358,6	4046,9	3650,3 3654,9	3341,8	3132 3131,6	3021,7	2967,5	2803,9	2652,2	
1	α^{19}	4,48	5,09		0,82	1,07	1,40	1,76	1,99	2,13	2,40	2,73	3,61
	[α] ¹⁹	29,87	33,93	8,40	73,87	96,39	126,12	158,56	179,28	191,89	216,21	245,95	325,22
	Erreur commise sur [α]				$\pm$ 1,87	$\pm$ 1,88	$\pm$ 1,90	$\pm$ 1,94	$\pm$ 1,96	$\pm$ 1,97	$\pm$ 1,99	$\pm$ 2,02	$\pm$ 2,09
2	α^{19}	4,48	5,09		0,85	1,10	1,44	1,77	2,01	2,18			
	[α] ¹⁹	29,87	33,93	8,91	76,58	99,10	129,73	159,46	181,08	196,39			
	Erreur commise sur [α]				$\pm$ 1,87	$\pm$ 1,88	$\pm$ 1,90	$\pm$ 1,94	$\pm$ 1,96	$\pm$ 1,97			
3	α^{19}	1,20	1,35	2,48	0,25	0,33	0,46	0,56	0,66	0,71	0,86	1,00	1,40
	[α] ¹⁹	8,00	9,00	16,53	22,52	29,73	41,44	50,45	59,46	63,46	77,48	90,09	126,12
	Erreur commise sur [α]			$\pm$ 1,81	$\pm$ 1,82	$\pm$ 1,83	$\pm$ 1,84	$\pm$ 1,84	$\pm$ 1,85	$\pm$ 1,86	$\pm$ 1,87	$\pm$ 1,88	$\pm$ 1,91

4	$\alpha^{22,2}$ [x] ^{22,2}	1,18 1,35 7,90 9,00 Erreur commise sur [x]	2,49 16,60	0,26 23,42 ± 1,82	0,36 32,43 ± 1,83	0,46 41,44 ± 1,84	0,58 52,25 ± 1,84	0,67 60,36 ± 1,85	0,73 65,77 ± 1,86	0,81 76,58 ± 1,87	0,97 87,39 ± 1,88
5	$\alpha^{20,8}$ [x] ^{20,8}	0,74 0,87 4,93 5,80 Erreur commise sur [x]	1,75 11,70	0,13 11,71 ± 1,81	0,22 19,82 ± 1,82	0,31 27,93 ± 1,82	0,46 36,04 ± 1,81	0,51 45,05 ± 1,84	0,55 49,55 ± 1,84	0,67 60,36 ± 1,85	0,96 86,40 ± 1,88
6	$\alpha^{21,3}$ [x] ^{21,3}	0,06 0,04 0,12 0,40 0,26 0,80 Erreur commise sur [x]	0,12 0,80	0,04 3,60 ± 1,80	0,07 6,36 ± 1,80	0,09 8,10 ± 1,81	0,16 14,41 ± 1,81	0,19 17,12 ± 1,82	0,21 18,92 ± 1,82	0,33 29,73 ± 1,83	0,46 41,44 ± 1,84
7	α^{19} [x] ¹⁹	3,33 3,83 0,50 0,57 Erreur commise sur [x]	5,33 0,80	0,05 4,50 ± 1,80	0,07 6,30 ± 1,80	0,09 8,11 ± 1,81	0,08 7,21 ± 1,81	0,06 5,40 ± 1,80	0,04 3,60 ± 1,80	0,04 3,60 ± 1,80	0,21 18,92 ± 1,82
8	α^{19} [x] ¹⁹	0,59 0,64 3,93 4,26 Erreur commise sur [x]	1,04 6,90	0,08 7,20 ± 1,81	0,14 12,61 ± 1,81	0,15 13,51 ± 1,81	0,16 14,41 ± 1,81	0,13 11,71 ± 1,81	0,13 11,71 ± 1,81	0,13 11,71 ± 1,81	0,13 11,71 ± 1,81
9	α^{22} [x] ²²	0,73 0,83 4,97 5,54 Erreur commise sur [x]	1,25 8,33	0,09 8,11 ± 1,81	0,11 9,01 ± 1,81	0,15 13,51 ± 1,81	0,17 15,31 ± 1,81	0,16 14,41 ± 1,81	0,16 14,41 ± 1,81	0,14 12,61 ± 1,81	0,10 9,01 ± 1,81
10	α^{19} [x] ¹⁹	1,04 1,18 6,93 7,40 Erreur commise sur [x]	1,78 11,80	0,13 11,71 ± 1,81	0,15 13,51 ± 1,81	0,19 17,12 ± 1,81	0,22 19,82 ± 1,82	0,25 22,52 ± 1,82	0,24 21,62 ± 1,82	0,23 20,72 ± 1,82	0,23 20,72 ± 1,82
11	α^{19} [x] ¹⁹	1,20 1,34 8,40 8,96 Erreur commise sur [x]	2,14 14,23	0,15 13,51 ± 1,81	0,20 18,02 ± 1,82	0,24 21,62 ± 1,82	0,30 27,03 ± 1,82	0,34 30,63 ± 1,83	0,35 31,53 ± 1,83	0,37 33,33 ± 1,83	0,38 34,23 ± 1,83

Les erreurs relatives sont encore ici assez élevées pour une ou deux solutions, en particulier pour les radiations proches du spectre visible, à cause de la petitesse des angles mesurés. Mais pour toutes les autres et pour les radiations assez éloignées dans l'ultra-violet, on obtient une précision satisfaisante, l'erreur absolue sur la mesure d'un pouvoir rotatoire spécifique de 325° par exemple, étant égale à 2° . De plus, l'accord a été parfaitement satisfaisant entre les valeurs trouvées pour la raie $\lambda = 4358$ par la méthode visuelle d'une part et la méthode photographique d'autre part.

La *figure 14* représente l'ensemble des courbes de dispersion rotatoire tracées à partir des valeurs contenues dans le tableau précédent. On voit qu'elles se disposent régulièrement en un faisceau lorsqu'on passe de la solution la plus acide à la solution la plus basique.

La courbe n° 1 qui limite en haut le faisceau est du type « normal simple » de M. T. M. Lowry ⁽¹⁾; en effet, le graphique $\frac{1}{[\alpha]}$, λ^2 correspondant à cette courbe est une droite que nous avons figurée en DD sur la figure 14. L'étude que j'ai faite, dans la première partie de ce travail, de la variation du pouvoir rotatoire de l'asparagine en fonction du pH, nous a montré que le constituant actif est à ce moment le cation correspondant à l'asparagine.

La courbe n° 9, qui se rapporte à une solution d'asparagine dans l'eau sans acide ni base, ne correspond pas tout à fait à une dispersion normale; elle présente un relèvement pour les longueurs d'onde les plus éloignées dans l'ultra-violet. Ceci tient à ce que, sans doute à cause d'un défaut de neutralité de l'eau utilisée, le pH de cette solution ($\text{pH} = 4,05$) est assez différent du point isoélectrique ($\text{pH} = 5,60$). La solution 9 contient donc une petite quantité de cations, ce qui explique le relèvement de la courbe à partir de $\lambda = 3342 \text{ \AA}$.

(1) T. M. LOWRY, *Trans. of the Chem. Soc.*, **107**, 1915, p. 1196.

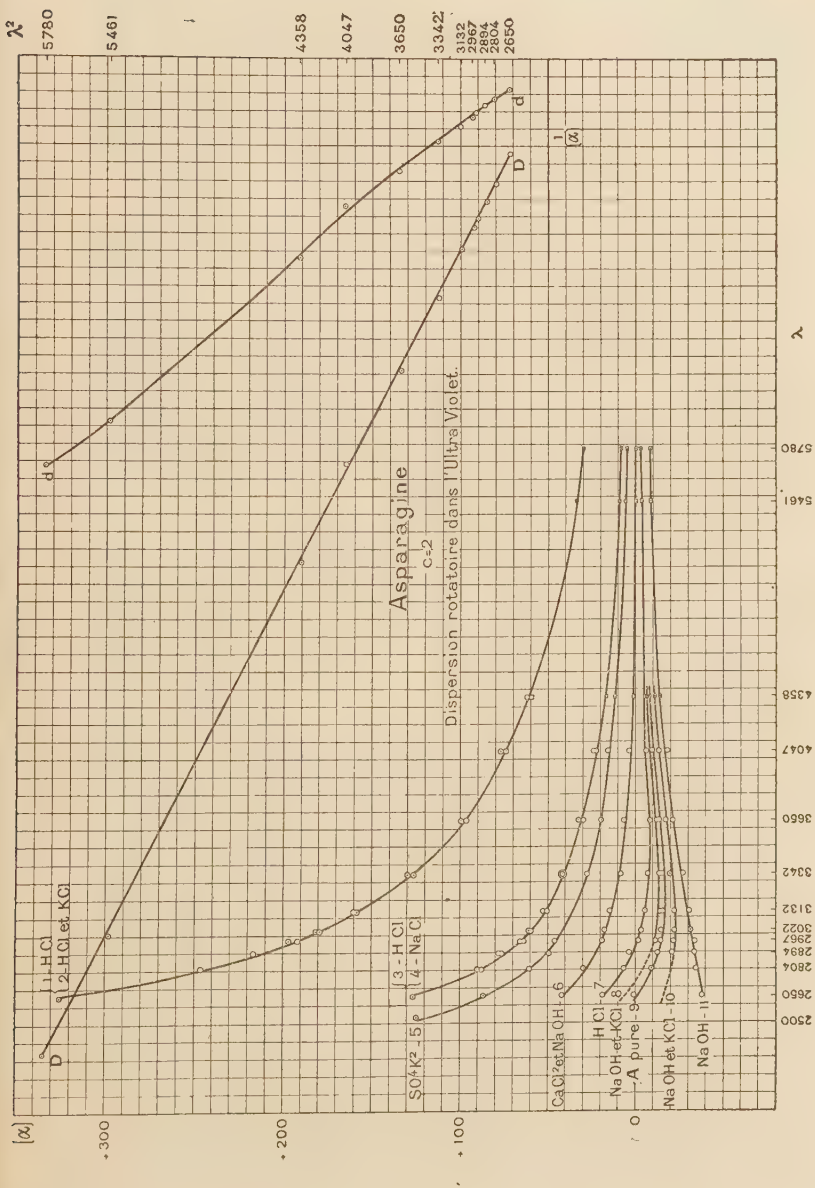


Fig. 14.

La courbe relative à la solution renfermant seulement des molécules non dissociées doit se trouver un peu au-dessous de la courbe n° 9.

La courbe n° 11 qui a trait à l'asparagine en présence de soude a sensiblement la forme d'une courbe de dispersion normale. Le coefficient de dispersion est égal, pour les deux raies $4358 \text{ \AA}$ et $5780 \text{ \AA}$ à 1,783, valeur voisine de celle qui, d'après la loi de Biot, caractérise la dispersion normale d'une espèce optiquement active pure (1,76).

Le graphique $\frac{\lambda}{[\alpha]}$, λ^2 relatif à cette solution 11 est un peu différent d'une droite (voir *dd* sur la figure 14); elle ne correspond donc pas exactement à l'asparaginate de sodium. Il aurait fallu ajouter encore une très petite quantité de soude pour obtenir une solution contenant uniquement des ions négatifs.

On peut classer les courbes nos 3 et 4 dans le type « complexe normal »; les deux solutions auxquelles elles se rapportent renferment deux constituants optiquement actifs, molécule non dissociée et cation, mais ces courbes ont néanmoins une forme peu différente de celle d'une courbe de dispersion normale.

Enfin, les autres courbes appartiennent au type « complexe anomal » caractérisé par un changement de signe, un point d'inflexion et un maximum en valeur absolue. Il est à remarquer que la courbe n° 10 présente déjà un léger relèvement à partir de $\lambda = 3022 \text{ \AA}$. Les solutions basiques d'asparagine, qui renferment un mélange de molécules entières et d'anions, doivent avoir des courbes de dispersion intermédiaires entre les courbes 9 et 11. La solution 10, qui contient en plus de l'asparagine et de la soude une certaine quantité de KCl, paraît donc avoir une constitution différente au point de vue de l'activité optique de celle des solutions d'asparagine en présence de soude seulement. L'addition du sel aurait pour effet de faire apparaître dans la solution un petit nombre de

cations, ce qui expliquerait le léger relèvement observé pour la courbe considérée.

J'ai calculé, pour plusieurs couples de radiations ultraviolettes, les rapports caractéristiques de la convergence des droites du diagramme de Darmois. Les nombres trouvés sont constants dans les limites des erreurs d'expériences.

On voit sur le graphique de la figure 14 que les courbes nos 1 et 2 se superposent. Or la solution n° 1 contient de l'asparagine en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et nous avons admis qu'elle ne renfermait que des cations. La solution n° 2 contient les mêmes quantités d'asparagine et d'acide que la solution n° 1, mais en présence d'une quantité notable de KCl. L'étude du pouvoir rotatoire dans l'ultra-violet confirme bien le fait que le sel est sans action sur le pouvoir rotatoire lorsque la molécule active considérée est déjà complètement dissociée à l'état d'ions positifs.

D'autre part, les courbes nos 3 et 4 se superposent également; elles sont obtenues avec des solutions d'asparagine auxquelles on a ajouté soit uniquement de l'acide chlorhydrique, soit uniquement du chlorure de sodium. On peut donc préparer de plusieurs manières des solutions optiquement identiques et l'étude de la dispersion rotatoire dans l'ultra-violet de l'asparagine en présence d'acides et de sels confirme bien les résultats des mesures dans le spectre visible.

CHAPITRE VIII

Essai d'interprétation théorique des résultats.

1. — J'ai déjà expliqué (chapitre V) les variations en fonction du pH et les anomalies du pouvoir rotatoire de l'asparagine par la superposition des dispersions rotatoires de trois formes actives présentes deux à deux dans les solutions aqueuses, molécule neutre et ion négatif pour les solutions basiques, molécule neutre et ion positif pour les solutions acides, les proportions relatives de ces constituants étant connues une fois le pH déterminé.

Dans tous les cas que j'ai envisagés, la fixation d'un ion H^+ sur l'azote de la fonction amine, détermine une variation notable du pouvoir rotatoire qui, pour l'asparagine par exemple, passe d'une valeur négative à une valeur positive. La fixation d'une charge positive supplémentaire sur l'atome d'azote entraîne donc une importante modification de la dissymétrie moléculaire. L'ablation de l'atome H^+ du radical $COOH$ semble déterminer une perturbation bien plus faible, la modification portant sur une région de la molécule plus éloignée du carbone dont l'asymétrie conditionne le pouvoir rotatoire.

Il nous reste à voir si l'on peut interpréter théoriquement les faits relatifs aux solutions d'asparagine en présence de sels neutres et en particulier s'ils sont compatibles avec les notions généralement admises au sujet de la constitution des solutions d'électrolytes forts.

La considération de la dispersion rotatoire m'a amenée tout d'abord à penser que, à rotation égale, deux solutions,

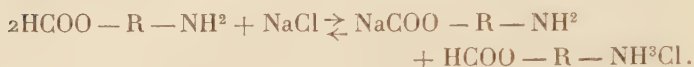
l'une acide et l'autre chargée en sel, devaient avoir même composition en ions et molécules, c'est-à-dire que l'addition de sel devait simplement, à activité constante des ions H^+ , accroître le nombre des cations présents dans la solution. Nous avons vu d'autre part, que les deux formes de pouvoir rotatoire négatif, anion et molécule neutre, ont des pouvoirs rotatoires si voisins et des dispersions si peu différentes qu'il est équivalent, au point de vue des diagrammes rectilignes, de supposer que le deuxième constituant actif présent avec le cation dans la solution saline est l'une ou l'autre de ces deux formes. En conséquence, j'avais d'abord pensé que les faits observés pouvaient être complètement expliqués par la coexistence du cation positif et de la molécule neutre dans les solutions isoélectriques, de ce même cation et de l'anion dans les solutions basiques.

Cette hypothèse, qui est immédiatement suggérée par la considération des résultats expérimentaux, ne paraît cependant pas complètement satisfaisante.

Il faudrait admettre en effet, qu'il y a fixation progressive sur l'azote du radical amine d'une certaine quantité d'ions H^+ . Or, la mesure du pouvoir rotatoire permet, en supposant deux constituants, molécule et cation, de calculer les proportions de chacun d'entre eux. On trouve que, pour $NaCl$ et $n = 25$ par exemple, la proportion d'asparagine transformée en cations serait égale, pour la concentration envisagée, à 0 mol. 06 par litre, ce qui correspond par conséquent à la fixation de 0,06 ion H^+ . Cette quantité est de beaucoup supérieure à la concentration en ions H^+ de la solution isoélectrique initiale et l'on serait conduit à supposer que l'eau de la solution doit fournir, par sa dissociation, la grande quantité d'ions H^+ supplémentaire.

D'autre part, le fait que, pour chaque groupe de solutions, il est impossible de dépasser une certaine limite positive de $[\alpha]$ et d'atteindre la valeur $+ 34^\circ$ qui caractérise les solutions renfermant seulement $[HCOO - R - NH^3]^+$, sem-

ble indiquer que l'apparition dans les solutions salines de ce constituant positif est accompagnée de la formation, également aux dépens de l'asparagine neutre, d'un autre constituant de pouvoir rotatoire moins positif. Le schéma le plus simple qui permettrait dès lors de traduire l'effet du sel neutre sur la molécule optiquement active paraît être le suivant :



Les deux sels formés étant ionisés, on pourrait considérer que les solutions isoélectriques d'asparagine renferment, à côté d'un résidu de molécules neutres, des proportions égales des deux ions $-\text{[COO} - \text{R} - \text{NH}^2]$ et $[\text{HCOO} - \text{R} - \text{NH}^3]^+$. C'est à cette hypothèse que nous nous arrêtons.

Il faut remarquer, d'autre part, que l'existence du constituant de pouvoir rotatoire positif $[\text{HCOO} - \text{R} - \text{NH}^3]^+$, qui en réalité peut être considéré comme un acide, paraît assez improbable dans les solutions fortement basiques renfermant une quantité de soude supérieure à celle qui est nécessaire pour obtenir la transformation complète de l'asparagine en asparaginate de soude. La variation de $[\alpha]$ observée, en présence de sel, pour les solutions d'asparaginate ne serait pas, par conséquent, attribuable à l'apparition progressive de l'ion positif, mais relèverait d'un mécanisme indépendant. On pourrait l'attribuer à une modification (sans fixation ni arrachement d'ions H^+) de la structure moléculaire de l'ion négatif $-\text{[COO} - \text{R} - \text{NH}^2]$, modification très plausible, étant donné que, du fait de sa charge électrique, ce radical peut être affecté par l'introduction dans la solution des charges portées par les ions du sel neutre. Ce dernier point de vue est tout à fait compatible avec les déterminations qui ont été faites récemment pour le tartrate et surtout le malate de soude, dont les pouvoirs rotatoires varient notablement quand on ajoute des sels neutres à leur

solution aqueuse. Etant donné l'analogie de constitution que présente l'asparagine et l'acide malique, il est à présumer que l'effet que nous observons ici, pour les solutions fortement basiques, peut s'expliquer par une modification partielle de l'anion $-\text{[COO} - \text{R} - \text{NH}^2]$, progressant en même temps que la teneur en sel. Aucune modification de ce genre n'est à envisager pour l'asparagine isoélectrique qui, au total, ne porte pas de charge. Il est à noter d'ailleurs que la nouvelle forme anion présente une dispersion telle qu'elle rentre dans l'ensemble de Darmois que nous avons précédemment envisagé.

En résumé, nous adopterons le point de vue suivant :

Les solutions isoélectriques d'asparagine auxquelles on ajoute des sels neutres renferment, avec des molécules neutres, des quantités égales du cation, de pouvoir rotatoire positif et de l'anion, le pouvoir rotatoire de ce dernier étant lui-même une fonction (par l'intermédiaire d'un mécanisme différent) de la quantité de sel ajoutée. Les solutions basiques contiennent les mêmes constituants, mais la proportion des cations est très petite. La courbe de neutralisation de l'asparagine en présence d'une quantité déterminée de sel (par exemple NaCl , $n = 25$) correspond à un équilibre entre l'asparagine neutre, le cation positif ($[\alpha] = +34^\circ$) et l'anion modifié par la présence du sel, mais conservant le même pouvoir rotatoire, $[\alpha] = f(n)$, tout le long de la courbe. Le palier observé dans le cas de la solution saline a la même signification que celui de la courbe $[\alpha] = f(\text{pH})$ en solution aqueuse. Il correspond à une zone isoélectrique pour laquelle on a dans la solution des quantités égales de cations et d'anions, ces quantités étant notables dans la solution saline alors qu'elles sont négligeables dans la solution aqueuse.

Il paraît, dès lors, indiqué d'appliquer la loi d'action de masse généralisée aux équilibres correspondants, le long de la courbe $[\alpha] = f(\text{p}a_{\text{R}})$ en présence de sel, à la dissociation des fonctions acide et basique de l'asparagine.

Considérons en particulier, en nous plaçant du côté acide par rapport au point isoélectrique, l'équilibre :



Soient r , c , h , les concentrations de la molécule neutre, du cation et de l'ion H^+ et f_r , f_c , f_h , les coefficients d'activité correspondants. On a :

$$\frac{r \cdot f_r \cdot h \cdot f_h}{c \cdot f_c} = \frac{r \cdot f_r \cdot a_{\text{H}}}{c \cdot f_c} = k,$$

k étant la constante qui correspond dans l'eau à cette fonction. Le coefficient d'activité f_r de la molécule ampholyte peut être considéré comme indépendant de la concentration totale des ions présents. D'où :

$$f_c = C^{\text{te}} \cdot \frac{r}{c} a_{\text{H}}.$$

Considérons une solution acide et une solution saline présentant le même $[\alpha]$. Il résulte de l'expérience que la courbe $[\alpha] = f(p a_{\text{H}})$ correspondant à la solution est déplacée vers la droite par rapport à la courbe relative à la solution acide ; a_{H} diminue donc quand on passe de la solution acide à la solution saline. Il est, d'autre part, facile de calculer, connaissant $[\alpha]$, le rapport $\frac{r}{c}$ pour les deux solutions. On constate que $\frac{r}{c}$ est plus petit pour la solution saline que pour la solution acide de même $[\alpha]$. Il en résulte que *le coefficient d'activité du cation diminue lorsque la concentration en sel croît.*

Or, d'après la récente théorie des électrolytes forts de M. M. Debye et Hückel ⁽¹⁾ vérifiée expérimentalement par

⁽¹⁾ P. DEBYE et E. HÜCKEL, Zur Theorie der Elektrolyte, I. *Physik. Zeitschr.*, **24**, 1923, 185-206 ; II. *Physik. Zeitschr.*, **24**, 1923, 305-324.

Harned et Akerlöf, le coefficient d'activité f_i d'un ion quelconque, dans une solution saline, diminue d'abord jusqu'à une certaine valeur de la concentration moléculaire γ en sel. On a, en première approximation, pour une solution renfermant un sel uni-univalent :

$${}^{10}\log f_i = -0,354 \sqrt{2\gamma}.$$

Les résultats que j'ai obtenus sont donc en bon accord avec cette théorie. Il serait d'ailleurs possible, à partir des mesures précédentes, de calculer la variation du coefficient f_c et de voir si la formule précédente est vérifiée.

Cette expression de $\log f_i$ n'est valable que pour des solutions suffisamment diluées. M. Hückel ⁽¹⁾ a généralisé la théorie au cas des solutions salines très concentrées. Il a montré que la variation des coefficients d'activité des ions est liée à une modification des propriétés diélectriques de la solution, l'accumulation des centres électrisés déterminant une diminution de la constante diélectrique D suivant la relation linéaire :

$$D = D_0 - \sum \delta_i n_i,$$

δ_i étant une constante spécifique caractéristique des ions d'espèce i et n_i étant leur concentration. M. Hückel donne pour le logarithme du coefficient d'activité d'un ion quelconque la formule générale :

$$\log f_i = - \frac{0,354 \sqrt{2\gamma}}{1 + A \sqrt{2\gamma}} + C. 2\gamma,$$

où A et C sont des constantes, pour chacun des sels envisagés et sont calculées, l'une A , à partir des dimensions des ions

⁽¹⁾ E. HÜCKEL, Zur Theorie konzentrierterer wässriger Lösungen starker Electrolyte, *Physik. Zeitschr.*, 26, 1925, 93-147.

présents dans la solution, l'autre C, à partir des coefficients δ_i qui caractérisent la diminution de constante diélectrique D.

Il résulte de cette formule que le coefficient d'activité d'un ion quelconque, initialement égal à 1, décroît, passe par un minimum, puis croît et même pourrait devenir > 1 pour des concentrations suffisantes.

Si l'on compare les effets de sels différents, les chlorures des métaux alcalins par exemple, les δ_i correspondants sont différents et ces sels se rangent dans l'ordre LiCl, NaCl, KCl, LiCl étant celui qui détermine la plus grande diminution de la constante diélectrique et qui, en conséquence, entraîne la valeur la plus grande pour f_c . Les courbes $[\alpha] = f(p\alpha_H)$ relatives à ces chlorures, pour une même concentration en sel, doivent donc s'écarter de plus en plus de la courbe primitive en solution aqueuse dans l'ordre LiCl, NaCl, KCl. C'est également ce que nous a donné l'expérience, puisque, à $p\alpha_H$ constant, ces sels se rangent, au point de vue de leur action sur le pouvoir rotatoire de l'asparagine, dans l'ordre inverse de celui de leurs poids moléculaires.

Les faits que nous avons constaté confirment donc bien, au moins qualitativement, la théorie de MM. Debye et Hückel.

Nous avons considéré jusqu'à présent le cas des concentrations en sel inférieures à celle qui correspond au minimum de f_c . Il serait intéressant d'étudier plus complètement que je ne l'ai fait la variation du pouvoir rotatoire de l'asparagine en présence de sels susceptibles d'être employés à des concentrations très grandes, qui permettraient de dépasser ce minimum. Il semble que l'on devrait, pour ces sels, après avoir observé un déplacement de la courbe $[\alpha] = f(p\alpha_H)$ vers la droite, constater un retour en sens inverse, vers la position initiale. C'est bien ce qui se produit pour CaCl_2 .

Je signalerai que les présents résultats confirment ceux qui

ont été indiqués récemment par MM. Linderström-Lang et E. Lund ⁽¹⁾ au sujet de l'effet de sel sur les propriétés de l'albumine considérée comme ampholyte. La courbe d'ionisation de l'albumine en présence de sel neutre est déplacée par rapport à la courbe d'ionisation en solution aqueuse. MM. Linderström-Lang et Lund ont montré que l'on peut prévoir théoriquement ce résultat et que, dans le cas simple d'un ampholyte ne présentant que deux fonctions, la portion de la courbe relative à la fonction basique doit être déplacée vers les pH plus grands. Pour calculer les proportions des ions formés et tracer la courbe d'ionisation de l'ampholyte considéré, il faut, si l'on emploie la méthode de MM. Linderström-Lang et Lund, déterminer expérimentalement les coefficients d'activité des ions présents dans la solution et en particulier celui de l'ion H^+ . La mesure du pouvoir rotatoire nous donne, pour les solutions d'asparagine, un moyen immédiat et rapide pour calculer le degré d'ionisation de la molécule et permet d'éviter toute détermination, toujours très délicate, de coefficient d'activité. Il semble qu'il serait intéressant de généraliser cette méthode et de l'appliquer aux ampholytes doués de pouvoir rotatoire qui présentent plusieurs fonctions acides ou basiques.

(1) K. LINDERSTRÖM-LANG et E. LUND, *C. R. des Trav. du Laboratoire Carlsberg*, 16^e vol., n^o 5.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, j'ai montré que le pouvoir rotatoire des électrolytes faibles optiquement actifs est fonction de la concentration en ions H^+ du milieu aqueux où ils sont dissous. L'hypothèse de la superposition des dispersions rotatoires de deux ou plusieurs constituants actifs, molécules neutres et ions qui résultent de leur dissociation, suffit à expliquer la variation du pouvoir rotatoire et les anomalies de dispersion qu'il présente parfois.

Dans la deuxième partie, j'ai étendu les mesures de pouvoir rotatoire et d'activité aux solutions de l'un des corps précédemment étudiés, l'asparagine, en présence de sels neutres. J'ai conclu de la considération des diagrammes rectilignes de Darmon pour le spectre visible et pour l'ultraviolet, que les constituants actifs de ces solutions sont les mêmes (molécules neutres et ions positifs et négatifs) que ceux des solutions aqueuses d'asparagine. Les propriétés de ce corps, au point de vue du pouvoir rotatoire, sont donc, dans ce cas encore, fonction de son état d'ionisation.

Connaissant le pouvoir rotatoire et l'activité de l'ion H^+ , pour une solution saline donnée, on peut calculer le coefficient d'activité de l'un quelconque des ions formés à partir de l'asparagine. On constate que ce coefficient varie bien dans le sens indiqué par la théorie des électrolytes forts de MM. Debye et Hückel. Les faits observés constituent par conséquent une vérification au moins qualitative de cette théorie.

Il serait intéressant d'étendre cette étude à un plus grand nombre de corps actifs en milieu salin et d'en essayer une application quantitative dans le cas de solutions très concentrées en sel, pour lesquelles la théorie de MM. Debye et Hückel paraît encore insuffisante.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — Mesure de la concentration en ions hydrogène.	9
CHAPITRE II. — Mesure du pouvoir rotatoire	17
CHAPITRE III. — Variation du pouvoir rotatoire de la nico- tine en fonction de la concentration en ions H^+	21
CHAPITRE IV. — Quinine et sulfates de quinine.	33
CHAPITRE V. — Pouvoir rotatoire de l'asparagine	37

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE VI. — Pouvoir rotatoire, dans le spectre visible, de l'asparagine en présence de sels	49
CHAPITRE VII. — Dispersion rotatoire de l'asparagine dans l'ultra violet	70
CHAPITRE VIII. — Essai d'interprétation théorique des résultats	78
CONCLUSION	86

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Mesures des constantes diélectriques
de solutions salines.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 31 Janvier 1927.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

*Le Vice-Président du Conseil
de l'Université de Paris,*

F. BRUNOT

